

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

E. A. P. DE FÍSICA

**Implementación del método de recursión para el
estudio de la densidad de estados electrónicos de
sistemas complejos**

TESIS

para optar el título de Licenciado en Física

AUTOR

Juan José Torres Vega

Lima-Perú

2009

Asesor de Tesis: Dr. Carlos Landauro Sáenz

Miembro suplente: Dr. Justo Rojas Tapia

Miembro del Jurado: Dr. Jaime Vento Flores

Presidente del Jurado: Dr. Pablo Rivera Riofano

*Para mis padres y hermanos
cuya confianza en mí aún es fuerte,
y para mi bella dama cuyo recuerdo
aún ilumina mi camino.*

JJ.

Agradecimientos

Este trabajo no hubiera sido posible sin la contribución de diversas personas que de alguna u otra manera contribuyeron con su elaboración y desarrollo, pero principalmente gracias al asesor de la tesis, el profesor Carlos Landauro Saenz por su apoyo y dedicación durante todo el trabajo, no solo en la ejecución del mismo, sino -y más importante- durante la escritura de la misma resolviendo dudas, esclareciendo conceptos y aconsejando sobre el perfilado de la misma. Su aporte fue vital para el término del trabajo.

Especiales gracias a mis padres Gerardo y Maria, y a mis hermanos Luis y Yuvixa, quienes a pesar de no conocer del tema y no participar directamente, me brindaron el apoyo personal necesario para continuar decididamente por el camino de la ciencia, cuya parada actual es el presente trabajo.

También expreso mi agradecimiento al profesor Justo Rojas y su equipo de Dinámica Molecular por la preparación de las nano-partículas utilizadas en el estudio de las propiedades electrónicas del cobre (capítulo 4), así como a Aldo Guzmán, Justiniano Quispe y Chachi Rojas por las discusiones fructíferas sobre el tema. El trabajo que engloba a este capítulo fue financiado por el CSI-UNMSM bajo Proyecto Nro. 071301081.

Asimismo un reconocimiento al Grupo de Materia Condensada, al Museo Histórico de Ciencias Físicas y a la escuela de Post-Grado de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM por recibirme y dejarme participar en sus actividades; especialmente a mis compañeros en estas tres instituciones con quienes la deliberación de diversos temas asociados a la física del estado sólido y en particular al trabajo contribuyeron al enriquecimiento de los conocimientos necesarios para la comprensión del trabajo.

Por último, un agradecimiento a las diversas empresas para las cuales trabajo por su comprensión durante las ausencias dadas como consecuencias del desarrollo de su trabajo, especialmente durante mi estadía en Santiago de Chile por mi participación en la *Latin American School On Computational Materials Science*, participación importante para establecer criterios de comparación entre el cálculo Ab-initio (tema de la escuela) y los sistemas que suelo utilizar (basado en modelos); dicha participación también la debo agradecer a ICTP (International Centre for Theoretical Physics), a la Universidad Andrés Bello y a la Universidad de Chile por aceptar mi participación.

Índice general

Resumen	X
Abstract	XII
1. Una pequeña introducción	1
2. Un poco de Teoría	3
2.1. El principio de las cosas	3
2.1.1. La ecuación de Schrödinger	3
2.1.2. El problema del Hamiltoniano	4
2.2. Utilizando los Métodos Numéricos	5
2.2.1. Especialización del problema	6
2.2.2. Generalización del problema	6
2.2.3. Resolviendo la ecuación de Schrödinger	7
2.2.4. ¿Y ahora que? La Densidad de Estados	8
2.3. ¡Cuando no todo lo que brilla es oro!	10
2.3.1. Una cuestión de orden	10
2.3.2. Problemas en el paraíso	11
2.4. Reformulando la solución	12
2.4.1. La Densidad de Estados Local	12
2.5. Notas finales	14
3. El Método de Recursión	17
3.1. La formulación de la Recursión	17
3.1.1. El Modelo de la Cadena	18
3.1.2. Realizando la transformación	18
3.1.3. De la naturaleza del estado inicial	21
3.1.4. Utilizando la Función de Green	21
3.1.5. Del Terminador	24
3.1.6. Algunas consideraciones finales	25
3.2. Sobre la Implementación del Método de Recursión	25
3.2.1. De la Aplicación	25
3.2.2. De los Datos de Entrada	25

3.2.3. De las Salidas	28
3.3. Prueba de la Aplicación : Estudio de Sistemas Simples	29
3.3.1. La Naturaleza del Hamiltoniano	29
3.3.2. Sistemas Unidimensionales	30
3.3.3. Sistemas con más Dimensiones	40
3.3.4. Consideraciones Finales del Capítulo	47
4. Aplicación en Sistemas Complejos:	
Estudio de las Nanopartículas de Cobre	49
4.1. Hablando de Nanopartículas	49
4.2. Acerca del Estudio	50
4.2.1. Preparación de las muestras	50
4.2.2. Definición del Hamiltoniano	54
4.2.3. Detalles de la Recursión	55
4.3. Discusión de los Resultados	55
4.3.1. De la Muestra Sólida	55
4.3.2. Comparando las Densidades de Estados	57
4.3.3. Agregando más Vecinos	58
4.3.4. Un problema de superficie	60
4.4. Conclusiones del capítulo	65
5. Aplicación en Sistemas Complejos: Estudio en Grafeno	67
5.1. Algunas notas sobre el grafeno	67
5.1.1. Propiedades Físicas del Grafeno	69
5.1.2. Aplicaciones en la electrónica	70
5.2. Del estudio realizado	70
5.2.1. Objetivo del Estudio	70
5.2.2. Descripción del Estudio	71
5.2.3. Análisis de los Resultados	75
5.3. Conclusiones del capítulo	85
6. Conclusiones y Perspectivas	87
6.1. Conclusiones	87
6.2. Perspectivas	88
A. La Función de Green	89
A.1. La función de Green	89
B. La Inversión de Matrices de Jacobi	95
C. El momento de los Momentos	97
C.1. Teorema de los Momentos	97
C.2. La Recursión y el Conteo de Rutas	102

D. Apreciaciones Técnicas	105
D.1. Un problema de Ceros y Unos: El asunto de la precisión	105
D.2. Formatos de Archivos	107
D.2.1. Archivo Malla	107
D.2.2. Archivo del Hamiltoniano	107
D.2.3. Archivo densidad de estados	107
Agradecimientos	115

Índice de figuras

3.1. Cadenas unidimensionales: a)cadena finita; b)cadena infinita.	30
3.2. Representación de los potenciales para la cadena periódica	32
3.3. TDOS para cadenas periódicas infinitas de diferente tamaño (50, 100, 200 y 500 átomos). En la parte superior las TDOS obtenidas por diagonalización (azul) y en la inferior por recursión (verde).	34
3.4. TDOS para cadenas periódicas finitas de diferente tamaño (50, 100, 200 y 500 átomos). En la parte superior las TDOS obtenidas por diagonalización (azul) y en la inferior por recursión (verde).	35
3.5. Terminadores aplicados al cálculo de la cadena de 100 átomos, en la parte superior (negro) la cadena periódica infinita y en la inferior (rojo) la cadena finita . . .	35
3.6. Densidades de estado locales en diversas posiciones, la primera fila corresponden a la cadena periódica infinita de 500 átomos, las otras dos a la cadena finita de 500 átomos.	36
3.7. LDOS en diversas posiciones para cadenas finitas de diverso tamaño (50,100 y 250)	37
3.8. Representación de los potenciales de una cadena cuasiperiódica	37
3.9. TDOS para cadenas cuasiperiódicas infinitas de diferente tamaño (50, 100, 200 y 500 átomos). En la parte superior las TDOS obtenidas por diagonalización (azul) y en la inferior por recursión (verde).	38
3.10. TDOS para cadenas cuasiperiódicas finitas de diferente tamaño (50, 100, 200 y 500 átomos). En la parte superior las TDOS obtenidas por diagonalización (azul) y en la inferior por recursión (verde).	39
3.11. LDOS de la cadena cuasiperiódica para las posiciones 1,2,5 y 50, en azul LDOS de la cadena infinita y en verde de la cadena finita.	39
3.12. TDOS calculadas para mallas cuadradas utilizando diagonalización.	41
3.13. TDOS calculadas para mallas cuadradas utilizando la recursión.	42
3.14. Terminadores aplicados al sistema de 4900 átomos, se puede notar que su aplicación no favorece al resultado correcto.	42
3.15. Densidades de estados locales en diversas posiciones de la malla cuadrada de 4900 átomos.	43
3.16. TDOS calculadas para las mallas cubicas utilizando diagonalización.	44
3.17. TDOS calculadas para las mallas cubicas utilizando la recursión.	45
3.18. Terminadores aplicados al sistema cúbico de 5832 átomos.	46

3.19. Densidades de estados locales en diversas posiciones de la malla cúbica de 5832 átomos.	46
4.1. Relación entre el radio de los clusters vs. el número de átomos.	52
4.2. Comportamiento del valor de Hopping considerado en el hamiltoniano de acuerdo al factor λ . a) $\lambda \rightarrow 0$ para el caso en que se considera solamente hasta la distancia de primeros vecinos, b) $\lambda > 0$ para el caso en que se considera la influencia de los segundos vecinos.	54
4.3. TDOS de algunos clusters de cobre y de la muestra sólida.	56
4.4. Diferencia entre las TDOS de los clusters y de la muestra sólida.	57
4.5. Cuantificación de la diferencia entre las TDOS de los clusters y la muestra sólida.	58
4.6. TDOS de los clusters de 147, 2101 y 8586 considerando segundos vecinos para λ al 10 % y 20 %	59
4.7. Esquema que muestra a los átomos de superficie y los átomos del interior.	61
4.8. Criterios para identificar a los átomos de la superficie. a) analizando sus LDOS, b)según el número de vecinos	61
4.9. Diferencias entre las LDOS entre los átomos de cada cluster con un átomo central.	62
4.10. Fracción de átomos del interior, bajo el criterio del número de vecinos	64
4.11. PDOS de los átomos de superficie (rojo) y de los átomos interiores (verde) para los clusters de 147, 2101 y 5760, además se muestra sus TDOS (azul).	65
5.1. Malla de Grafeno: representación de la estructura hexagonal ideal a la izquierda, al centro fotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido en la que se ven las [Pleaseinsertintopreamble]semillas[Pleaseinsertintopreamble] de grafeno sobre cobre a partir de las cuales crece la monocapa de carbono (Foto: Universidad de Texas en Austin) y a la derecha fotografía en falso color de una malla de grafeno obtenida por STM (microscopía de efecto túnel).	68
5.2. Diversas presentaciones del átomo de carbono (estructuras gráficas): a) malla de grafeno, b)grafito, c)nanotubos de carbono y por último d)fulerenos.	68
5.3. Densidad de estados en las bandas π de conducción y de valencia en grafeno. La densidad de estados en el nivel de Fermi $\omega = 0$ es nula. (Gráfica tomada de [74])	71
5.4. Diversos cortes utilizados en el estudio del grafeno. de izquierda a derecha, de arriba a abajo: forma rómbica, circular, cuadrada, triangular, hexagonal y en forma de cinta, donde cada punto representa un átomo de la malla.	72
5.5. Diversos TDOS para una misma malla de grafeno para fines de refinamiento de parámetros. a) con $\xi = 0.05$ y sin terminador. Todos los demás son con $\xi = 0.02$ pero b)sin terminador, c) con terminador periódico, d) con terminador promedio, e) con terminador interpolación lineal y f) con interpolación sinusoidal.	74

5.6.	Densidad de Estados Total del Grafeno para los diversos cortes considerados, para dos conjuntos de tamaños alrededor de los 2100 átomos en (a) y de los 6000 átomos (b) donde la influencia del borde es menor. Para ambos casos las gráficas de color rojo son aquellas que tienen cero estados en la energía de Fermi y en azul las que presentan estados en dicha energía (presencia de un pico).	76
5.7.	Densidades de Estados Totales para mallas de <i>forma rómbica</i> de diferentes tamaños, en cada panel superior hay una ampliación de dicha TDOS alrededor de la energía de Fermi.	77
5.8.	Densidades de Estados Totales para mallas de <i>forma circular</i> de diferentes tamaños, en cada panel superior hay una ampliación de dicha TDOS alrededor de la energía de Fermi.	78
5.9.	Densidades de Estados Totales para mallas de <i>forma cuadrada</i> de diferentes tamaños, en cada panel superior hay una ampliación de dicha TDOS alrededor de la energía de Fermi.	78
5.10.	Densidades de Estados Totales para mallas de <i>forma triangular</i> de diferentes tamaños, en cada panel superior hay una ampliación de dicha TDOS alrededor de la energía de Fermi.	79
5.11.	Densidades de Estados Totales para mallas de <i>forma hexagonal</i> de diferentes tamaños, en cada panel superior hay una ampliación de dicha TDOS alrededor de la energía de Fermi.	80
5.12.	Densidades de Estados Totales para mallas de <i>forma de cinta</i> de diferentes tamaños, en cada panel superior hay una ampliación de dicha TDOS alrededor de la energía de Fermi.	80
5.13.	Curva de la relación de los átomos de la superficie con respecto al tamaño de la malla, para los seis tipos de corte.	82
5.14.	Curva de la relación entre los átomos con un solo vecino versus el tamaño total de cada malla para los seis cortes considerados.	82
5.15.	Mallas hexagonales de 32.5Å de lado, la malla verde sin rotación, la malla azul con rotación de $\pi/4$	83
5.16.	Densidad de Estados Total de dos mallas hexagonales de 32.5Å y 54.5Å de lado. La gráfica verde sin rotación) es la malla considerada de hexágonos verticales, la gráfica azul de la derecha (con rotación) es para mallas con las mismas dimensiones con la diferencia que la celda hexagonal fue rotada $\pi/4$ previamente al corte.	84
C.1.	Esquema de rutas de los momentos. a)el segundo momento y b) el tercer momento.	99
C.2.	Evaluación gráfica del segundo y cuarto momento aplicado a la cadena semi-infinita	100
C.3.	Evaluación gráfica del segundo y cuarto momento aplicado a la cadena infinita . .	101

Índice de cuadros

3.1.	Parámetros utilizados en el cálculo de la TDOS de la <i>cadena periódica</i>	33
3.2.	Número de coeficientes utilizados en el cálculo de la TDOS de las cadenas periódicas, obtenidas de forma pragmática.	33
3.3.	Parámetros utilizados en el cálculo de la TDOS de la malla cuadrada.	40
3.4.	Parámetros utilizados en el cálculo de la TDOS de la malla cúbica.	44
4.1.	Datos estructurales de los clusters de Cu_n	53
4.2.	Parámetros empleados para calcular la TDOS de cada cluster Cu_n	55
4.3.	Distancias a primeros vecinos y números de coeficientes considerados en la determinación del Hamiltoniano y en el cálculo de la TDOS respectivamente, para cada cluster Cu_n	56
4.4.	Valores tomados en cuenta para la aproximación de segundos vecinos.	60
4.5.	Resumen de la cantidad de átomos que tienen n vecinos para cada cluster de cobre.	63
5.1.	Parámetros empleados para calcular la DOS de cada malla de grafeno.	74
5.2.	Tamaños de mallas consideradas para los primeros conjuntos de TDOS calculadas.	75

Resumen

El presente trabajo presenta una implementación del **método de recursión**, propuesto por Roger Haydock en la década de los ochentas, con la finalidad de calcular la densidad de estados electrónicos (DOS) proyectada sobre un sitio atómico específico (densidad de estados local) del sistema bajo estudio. Este método no resuelve la ecuación de Schrödinger sino su correspondiente ecuación de Green. Este método es una alternativa al método tradicional de diagonalización directa con la ventaja que permite estudiar sistemas de mucho mayor tamaño que los que se pueden estudiar con la diagonalización.

Para verificar la eficiencia del método se ha aplicado al cálculo de la densidad de estados de sistemas conocidos como son las cadenas, mallas bidimensionales y mallas cúbicas de redes periódicas. Al comparar los resultados obtenidos por el método de recursión y el de diagonalización se puede notar un muy buen acuerdo entre ambos métodos.

Para mostrar la relevancia y actualidad del método de recursión se ha estudiado la densidad de estados de dos materiales nanoscópicos de trascendencia actual como son las nano-partículas de cobre y las mallas finitas de grafeno. En el primer caso se buscó determinar el tamaño umbral donde la DOS de las nano-partículas de cobre pierden su carácter nanoscópico para asemejarse a las de su contraparte sólida. Los resultados indican que para nano-partículas de más de 2000 átomos; es decir, de aproximadamente ~ 3 nm de diámetro, la DOS es similar a la del sólido de cobre. En el caso de las mallas finitas de grafeno se estudia la influencia del corte (forma del borde de la malla) en la DOS. El estudio de la DOS en mallas con diferentes tipos de borde (romboedral, triangular, cuadrada, rectangular, circular y hexagonal) indican que hay tres tipos de átomos con diferentes DOS: átomos con uno, dos y tres primeros vecinos. En cada malla el número de dichos átomos superficiales (con uno y dos vecinos) varía influenciando así la DOS total. Las mallas que presentan menos influencia del borde son aquellas con corte tipo romboedral, hexagonal y rectangular.

Abstract

This work presents the implementation of the **recursion method** proposed by Roger Haydock in the 80's, for the calculation of the electronic density of states (DOS) projected on a specific atomic site (local DOS) of the system under study. This method do not solve the Schrödinger equation but the corresponding Green function. The main advantage of this method is that it can be applied to study large-size systems which is not possible with standard tools, as direct diagonalization of the Hamiltonian.

To verify the performance of the method, I applied it to the calculation of the DOS of known systems such as finite linear chains, and finite square and cubic grids. After comparing the results employing the recursion and direct diagonalization methods a good agreement is found.

To show the relevance of the recursion method I studied the DOS of two different nanoscopic systems: copper nano-particles and finite graphene grids. In the first case I determined the threshold where the DOS of the copper nano-particles changes from a size-depending DOS to a typical DOS of the solid copper. The results indicate that the DOS of nano-particles of ~ 2000 atoms; ie ~ 3 nm diameter, do not present differences with the DOS of their solid counterparts. For the case of the finite graphene grids I studied the influence of the cutting edge on the DOS. The DOS of finite graphene grids of rhombic, triangular, square, ribbon and disc edge has been studied showing three kind of atoms with different local DOS: atoms with one, two and three first neighbours. In each finite grid the number of the surface atoms (with one and two first neighbours) changes producing different total DOS. The finite graphene grids that present minor influence of the surface are those of rhombic, hexagonal and ribbon edge type.

Capítulo 1

Una pequeña introducción

El gran problema de la física del estado sólido siempre ha sido poder determinar, calcular u obtener las propiedades físicas que tiene un determinado sistema físico. Aunque ciertamente este es el problema de toda la física, la estrategia seguida por la física del estado sólido es tratar de comprender dichas propiedades a partir de las contribuciones de los diversos elementos que componen este sistema a escala atómica; esto implica que se tengan que estudiar los sistemas a partir de las formulaciones de la *Mecánica Cuántica* y por tanto pretender resolver la ecuación que contiene toda la información del sistema cuántico, nos estamos refiriendo a la **ecuación de Schrödinger**.

La ecuación de Schrödinger dentro de su aparentemente sencilla definición encierra factores que lo pueden volver imposible de resolver analíticamente (casi todos los casos de interés actuales) teniendo la necesidad de recurrir al apoyo de ingeniosas formulaciones teóricas y de un arsenal de técnicas computacionales de calculo numérico para lograr su resolución. Esto es posible porque la ecuación de Schrödinger se puede expresar como lo que matemáticamente se conoce como un *problema del valor propio*, problema matricial para el cual se cuenta con un bien nutrido conjunto de algoritmos y librerías computacionales capaces de resolverla, siendo su principal restricción lo limitado del tamaño de dichas matrices debido a los requerimientos computacionales necesarios para su resolución. Hace unos años esto no era un problema dado que los sistemas en estudio eran lo suficientemente pequeños o tenían simetrías convenientes, como la periodicidad del cristal, para ser manejables. Sin embargo en la actualidad el gran potencial tras la nanotecnología nos ha empujado hacia el estudio de un conjunto de sistemas que bordea y muchas veces sobrepasa dichos límites entre los cuales tenemos:

- Estudio de las propiedades eléctricas de nano-estructuras; por ejemplo : nanotubos de carbono.
- Estudio de interfaces de sistemas complejos; por ejemplo las obtenidas por crecimiento epitaxial,
- Estudio de la influencia de los defectos localizados en la formación de sólidos,
- La contribución de los orbitales de cada átomo en celdas complejas; como por ejemplo en superconductores como el YBaCuO,

ante esto es necesario buscar otras alternativas.

El presente trabajo juega en esa cancha; es decir en responder a la necesidad de romper las limitaciones inherentes a la *diagonalización* (como se llama a la técnica de resolución de matrices mencionada líneas arriba). Por suerte no necesitamos inventar un nuevo método para lograrlo, en 1980 Roger Haydock[1] plantea un método alternativo para la obtención de las propiedades físicas de los sistemas cuánticos, el equivalente al “*encuentras una piedra en tu camino, pues entonces hay que rodearla*”, ya que no pretende resolver el problema del valor propio, sino el obtener las propiedades físicas (en este caso la densidad de estados) por otro camino (a través de la función de Green); esto tiene diversas ventajas, siendo la más importante la reducción de los requerimientos computacionales. Esto ha permitido que el método de recursión y sus variantes que utilizan la función de Green se vengán utilizando cada vez en mayor grado.

La finalidad de este trabajo es justamente adoptar este método y poder aplicarlo en el estudio de las propiedades electrónicas de diversos sistemas. Este trabajo se desarrolla de la siguiente manera: en el capítulo 2 hacemos un repaso por diversos conceptos de la física de estado sólido así como las estrategias utilizadas en el estudio de diversos sistemas cuánticos y de la justificación de la necesidad de un método alternativo para la obtención de las propiedades electrónicas. En el capítulo 3 nos centramos en la formulación teórica tras el método de recursión y se discuten algunos detalles de su implementación. Se cierra el capítulo haciendo un juego de pruebas sobre sistemas simples conocidos, utilizando para ello sistemas lo suficientemente pequeños para poder comparar los resultados del método con los obtenidos de la forma “oficial” (diagonalización); asimismo se hacen algunos comentarios acerca de las densidades de estados locales para estos sistemas. En el capítulo 4 se aplica el método de recursión en el estudio de un conjunto de nanopartículas de cobre, para determinar a partir de que tamaño estas nanopartículas dejan de comportarse como tales y se asemejan en sus propiedades electrónicas a las del sólido de cobre. En el capítulo 5 el método de recursión es utilizado para el estudio de mallas finitas de grafeno, para determinar como afecta la forma del corte de estas mallas a sus respectivas densidades de estados. Por último en el capítulo final, se presentan algunas conclusiones finales y perspectivas que puedan ampliar y/o complementar el trabajo realizado. Al final algunos apéndices de interés complementan el trabajo.

Capítulo 2

Un poco de Teoría

2.1. El principio de las cosas

A pesar de sus inicios turbulentos, la Mecánica Cuántica se ha visto refrendada una y otra vez con los experimentos realizados, fomentando a su vez el desarrollo de nuevas teorías que buscan describir el funcionamiento de diversos sistemas físicos¹ a esta escala; justamente, una de las áreas que trabajan de esta manera es la Física del Estado Sólido, la cual, a pesar de que su nombre implica solamente el estudio de los cuerpos solidificados, va mas allá, estudiando las propiedades de sistemas físicos, no desde la perspectiva del cuerpo en su totalidad sino desde el punto de vista de sus componentes: moléculas, átomos, electrones, etc.; esto permite que podamos considerar sistemas aparte de los sólidos cristalinos, tales como amorfos, líquidos, coloides, condensados de Bose, nanomateriales, entre otros, lo cual se enmarca dentro de la *física de la materia condensada*.

Cosas aparte, para lograr este objetivo, la Mecánica Cuántica se centran en una tarea en particular: *resolver la ecuación de Schrödinger para estos sistemas*.

2.1.1. La ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger es una de las ecuaciones más importantes de la mecánica cuántica, su importancia es considerada equivalente a la de las ecuaciones de Newton de la mecánica clásica; pues a semejanza que estas, tras su resolución se logra obtener la información necesaria del sistema en estudio para así poder determinar las diversas propiedades del sistema.

La ecuación de Schrödinger brinda información relativa a la energía del sistema mediante la aplicación del operador hamiltoniano ($\hat{\mathcal{H}}$) sobre la función de onda del sistema ($\psi(\mathbf{r}, t)$), la cual contiene toda la información que requerimos.

En su forma general la ecuación de Schrödinger se expresa como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

¹Llamamos sistema físico, al conjunto de átomos y partículas que interactúan entre sí con un conjunto de reglas definidas aunque no necesariamente conocidas, constituyendo una entidad que se quiere estudiar.

donde el hamiltoniano se encuentra separado en sus componentes: el *operador de energía cinética* ($\frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$) y el *operador potencial* (\hat{V}), los cuales tras su aplicación “miden” las energías del sistema a lo largo del tiempo (evolución temporal : $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$); las soluciones que se obtienen de esta ecuación se conocen con el nombre de *autoestados* y *autoenergías*²; un autoestado es la forma que presenta la función de onda para una cierta autoenergía medida, esto implica que por tantas autoenergías encontradas (se repitan o no) deben haber un igual número de autoestados, una vez obtenidas estas soluciones ya podemos calcular las propiedades del sistema.

Pero se sabe que para un gran número de sistemas cuánticos sus soluciones³ se mantienen “estables” el tiempo suficiente para permitirnos omitir la parte temporal, en dicho caso hablamos de la *ecuación de Schrödinger independiente del tiempo* la cual se expresa como sigue

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Sin embargo en la actualidad se suele trabajar con la ecuación de Schrödinger expresada según la formulación de Dirac[2], el cual describe al sistema mediante un elemento del *espacio complejo de Hilbert* llamado *ket* $|\psi(t)\rangle$. Este *ket* representa las probabilidades de los resultados de todas las medidas posibles de un sistema, con lo cual la ecuación pasa a expresarse como

$$\frac{\hat{p}^2}{2m}|\psi(t)\rangle + \hat{V}(\mathbf{r})|\psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}}|\psi(t)\rangle = E|\psi(t)\rangle \quad (2.3)$$

pero no nos dejemos engañar por su inocente apariencia, pues la complejidad de la ecuación 2.2 sigue ahí, sin embargo es más útil esta notación, ya que nos muestra que la ecuación de Schrödinger presenta la forma de la *ecuación de valor propio*⁴ por ello se le suele escribir

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (2.4)$$

donde hace su aparición el índice n en la autoenergía y en el autoestado, enumerando de esa forma a todas sus diversas soluciones.

2.1.2. El problema del Hamiltoniano

Revisando cualquier libro de Mecánica Cuántica se pueden encontrar diversos sistemas cuyas ecuaciones de Schrödinger están resueltas y en consecuencia se conocen sus soluciones, sin embargo estos ejemplos describen sistemas sumamente sencillos (pozos cuánticos, barreras, etc.) y a medida que el sistema se vuelve ligeramente mas complejo su resolución se vuelve mucho más engorrosa (átomo de hidrogeno por ejemplo, o el electrón libre en tres dimensiones sin ir

²La *autoenergía* también es conocida como *energía permitida*, esto se debe a que el sistema sólo puede encontrarse en este conjunto de energías, estando todas las demás no permitidas, siendo por ello llamadas *energías prohibidas*.

³Estados mecanico-cuánticos.

⁴La *ecuación del valor propio* es un problema profundamente estudiado, y para el cual se conocen diversos métodos de solución como se aprecia en cualquier libro de *álgebra lineal* o de *métodos numéricos*.

muy lejos). De las ecuaciones 2.2 y 2.4 se puede inferir que la diferencia entre los diversos sistemas están incluidas en el hamiltoniano, al ver su formulación

$$\hat{\mathcal{H}} = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

podemos observar que en diferentes sistemas la componente cinética prácticamente no varía, entonces deducimos que el afectado es el componente potencial a la que se encuentra sometido el sistema. Revisando los ejemplos clásicos vemos como el potencial parte de ser nulo (electrón libre) o constante, de representarse por funciones sencillas (potencial armónico) a ser la suma de un variopinto conjunto de factores tales como: interacción entre iones, interacción electrón - ion, interacción entre electrones, etc; y esto sin salir del ámbito de un átomo[3]. Cuando hablamos de sistemas con más átomos tenemos que considerar efecto de muchos cuerpos e interacciones relacionadas con los colectivos como el potencial de correlación de intercambio (*exchange correlation*)[4]. Ante esta situación se suelen aplicar aproximaciones que favorecen la resolución de los sistemas, tales como: Bohr-Oppenheimer, Hartree-Fock, ecuación de Kon-Shan, etc.; asimismo se ha generalizado el uso de *potenciales efectivos*⁵ los cuales reducen un poco la complejidad pero introducen otras necesidades⁶

Ante todo este panorama podemos concluir una sola cosa: **que la obtención de una solución analítica es virtualmente imposible**; sin embargo no todo está perdido, puesto que solucionar la ecuación de Schrödinger de forma analítica es solamente uno de los caminos posibles, todavía existe una alternativa para alcanzar la solución del problema: el uso de métodos numéricos.

2.2. Utilizando los Métodos Numéricos

En la sección anterior concluimos que para la mayoría de sistemas de interés no es viable hallar sus soluciones analíticamente, pero que ante esta situación podemos recurrir como alternativa a la aplicación de métodos numéricos.

Un **método numérico** es en principio un conjunto de técnicas y procedimientos basados en operaciones aritméticas simples que nos permiten resolver una ecuación mediante una serie de evaluaciones sucesivas, todas ellas numéricas. Hay que observar que a diferencia del método analítico que nos devuelve como solución una expresión que puede ser evaluada, los resultados ofrecidos por los métodos numéricos siempre son -valga la redundancia- valores numéricos. También, hay que indicar que las soluciones que se obtienen con los métodos numéricos son aproximaciones de los valores reales y, por lo mismo, tienen un cierto grado de error que conviene determinar.

En principio los métodos numéricos se pueden calcular manualmente, sin embargo -y en función de lo que se quiera calcular- es común que el número de cálculos a realizarse sea elevado, razón por la cual se prefiere utilizar calculadoras o computadores. Para ello se dispone de toda

⁵Un potencial efectivo, es aquel que aunque no se deduzca analíticamente a partir de un conjunto de potenciales; su evaluación puede reproducir aproximadamente el comportamiento de dichos potenciales, permitiéndonos con ello el poder utilizarlo en lugar de esos potenciales exactos.

⁶Como los cálculos recurrentes donde para calcular un factor necesitas otro, que a su vez depende del primero.

una serie de algoritmos para diversos tipos de operaciones de tal manera que se puedan utilizar los más convenientes para el problema.

La estrategia a seguir en la aplicación de los métodos numéricos dependerá principalmente del enfoque que se tome del problema, así como del tipo de información que se requiere. En menor grado pueden influir el rendimiento y el alcance del problema a resolver. En fin, a pesar de las diversas opciones disponibles, podemos visualizar dos grandes enfoques:

- Especialización del problema.
- Generalización del problema.

2.2.1. Especialización del problema

En este grupo colocamos aquellos estudios en los cuales necesitamos considerar todas las interacciones presentes en el sistema, así como su influencia en cada uno de sus componentes. A esto se le conoce con el nombre de **Cálculo Ab-Initio** o de “primeros principios”, justamente porque se basa en todos los componentes del Hamiltoniano; como se puede inferir fácilmente, la carga de trabajo es bastante grande, razón por la cual no se puede utilizar sobre sistemas complejos. Por el contrario, las restricciones asociadas a cada sistema son los que permiten el uso de aproximaciones en la definición de los componentes del Hamiltoniano (por ejemplo Hartree-Fock), de tal manera que se pueda obtener resultados valederos.

A pesar de las aproximaciones que se puedan utilizar, el costo computacional⁷ es bastante alto. Así, debido a la potencia de cálculo disponible en la actualidad, nos vemos restringidos a utilizarlos en sistemas que contienen pocos cientos de elementos. El cálculo Ab-Initio se puede utilizar en sistemas cristalinos cuya celda elemental no sobrepase los límites de tamaño o sistemas finitos de tamaño reducido; siendo un problema aquellos que no cumplen esta restricción de tamaño como cristales con celdas de gran tamaño, sistemas finitos grandes, sistemas desordenados, etc.

En general el procedimiento utilizado en el cálculo Ab-Initio contempla un proceso autoconsistente en el cual se plantea un Hamiltoniano efectivo a partir del cual se obtienen las soluciones de la ecuación de Schrödinger y posteriormente la densidad de carga, a partir del cual se formula un nuevo Hamiltoniano y se vuelve a empezar, el proceso se repite sucesivamente hasta que el resultado converja, es por ello que la cantidad de cálculos es alta por los sucesivos intentos que se deben hacer sobre todo el sistema hasta hallar las soluciones.

2.2.2. Generalización del problema

El otro conjunto es el que corresponde a los estudios en los cuales no se consideran los “primeros principios” que definen al sistema, por lo menos no en un alto grado de detalle, puesto que se preocupan en analizar la información mas relevante del sistema que interese a su estudio. De esta forma se plantean **generalizaciones** que simplifican la forma del Hamiltoniano; a

⁷Se conoce como costo computacional a los requisitos en memoria, poder de procesamiento y tiempo de procesamiento requerido para realizar un proceso, en este caso un proceso de cálculo.

esto es a lo que llamamos el **uso de modelos** físicos. Ahora, esto no implica que los “primeros principios” sean dejados de lado, sino que por el contrario son considerados de una forma más subjetiva donde mezclados con la experiencia e intuición del investigador, se sintetizan aquellos componentes o factores con mayor relevancia o influencia sobre el sistema en estudio. Gracias a las simplificaciones realizadas en los modelos, el costo computacional disminuye en gran medida de tal manera que se pueden estudiar sistemas de mayor tamaño en un menor periodo de tiempo, permitiéndonos realizar análisis más detallados sobre el sistema. Sin embargo sabemos que todo tiene un precio, en este caso lo que ganamos en capacidad de cálculo, lo perdemos en precisión del sistema, de tal manera que lo que nosotros estudiamos con los modelos son **tendencias** de como se puede comportar el sistema bajo ciertas condiciones, lo que nos permite por una parte sondear con mayor rapidez la conducta del sistema y por otra determinar aquellos puntos en los cuales podamos realizar estudios más precisos, ya sean simulaciones más complejas (y por ende más costosas), posiblemente una suerte de cálculo Ab-Initio (dependiendo del tamaño) e incluso confrontarlo con resultados experimentales.

2.2.3. Resolviendo la ecuación de Schrödinger

Como se puede apreciar, independientemente del enfoque a utilizarse se realizan dos pasos muy diferenciados: primero definimos una base que vamos a llamar $\{|\alpha\rangle\}$, en la cual vamos a formular el Hamiltoniano para nuestro sistema, por ejemplo en algunos sistemas metálicos se suele utilizar una base de ondas planas. A partir de dicha base definimos el Hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} |\alpha\rangle H_{\alpha\alpha'} \langle\alpha'|. \quad (2.6)$$

Como se puede apreciar la incógnita de esta etapa es $H_{\alpha\alpha'}$, el cual es un elemento en la representación matricial del operador Hamiltoniano, también llamada *matriz Hamiltoniana* de orden N , donde N es el número de elementos de la base $\{|\alpha\rangle\}$. Como se menciona en la ecuación (2.5) este operador contiene la información de la energía *propia* de cada elemento (en forma de la energía cinética) en los elementos $H_{\alpha\alpha}$, mientras que la información de las potenciales se encuentra en los elementos $H_{\alpha\alpha'}$ que representan la interacción entre los elementos α y α' . La forma en que se determinen sus valores dependerá del enfoque a utilizarse (Ab-Initio o Modelo), pero es claro que independientemente de como se plantee sus valores serán conocidos, es así que podemos expresar la ecuación (2.4) de la siguiente forma

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & \cdots & H_{2N} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & \cdots & H_{3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & H_{N3} & \cdots & H_{NN} \end{pmatrix}_{N \times N} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix}_N = E \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix}_N \quad (2.7)$$

De esta forma la ecuación de Schrödinger se convierte en una expresión conocida del álgebra lineal: **el problema del Valor Propio**, sobre la resolución de un sistema de N ecuaciones con N

variables, tras cuya resolución se obtienen los autovalores y autovectores del sistema de ecuaciones, lo que en nuestra formulación llamamos **autoenergías** (las energías permitidas del sistema donde puede estar un electrón) y **autoestados** (la función de onda del sistema) respectivamente. El problema del valor propio se puede resolver al igualar el determinante del sistema a de acuerdo con s

$$(\hat{\mathcal{H}} - E\hat{\mathcal{I}})|\psi\rangle = 0 \quad (2.8)$$

de donde obtenemos la igualdad $\hat{\mathcal{H}} = E\hat{\mathcal{I}}$, luego solamente es necesario transformar la matriz hamiltoniana a su equivalente diagonal de tal manera que cada valor se corresponda con las energías requeridas, a este proceso se le conoce como *diagonalización*.

En métodos numéricos existen diversas técnicas para la diagonalización de una matriz, con diversos grados de eficiencia y requerimientos computacionales, en función a la forma que presente dicha matriz. Lo bueno de todo esto es que muchas de ellas ya se encuentran implementadas y listas para su uso⁸; esto facilita en gran manera la implementación de algoritmos que lo requieran pero complica cualquier personalización que se quiera realizar sobre dichas rutinas. Uno de los mayores inconvenientes de la diagonalización es el consumo de recursos informáticos, aunque no al grado de las del caso Ab-Initio, ya que en este caso estamos hablando de pocos miles de átomos; lo cual amplía nuestro espectro de estudio a sistemas de mayor tamaño.

Con lo dicho anteriormente, se plantea una primera necesidad: *¿como podríamos estudiar sistemas que contengan un mayor número de átomos?*, la respuesta es sencilla, ya que la nueva limitante es la aplicación de la diagonalización, entonces simplemente no hagamos la diagonalización. El presente trabajo justamente plantea el uso de un método alternativo para el estudio de las propiedades electrónicas: **el método de recursión**, el cual discutiremos con mayor detalle en el capítulo siguiente.

2.2.4. ¿Y ahora que? La Densidad de Estados

Claro que no, de hecho hasta aquí no se ha recorrido más que la mitad del camino, ya que si bien es cierto que al resolver la ecuación de Schrödinger obtenemos toda la información del sistema (energías permitidas y función de onda); está aún se encuentra en “bruto” y tiene que ser procesada de tal manera que podamos obtener “lecturas” de propiedades físicas como la densidad de estados, conductividad, termopotencia, entre otros. Tomemos por ejemplo los niveles de energía permitidos y a partir de ellos determinemos la Densidad de Estados del Sistema.

La **Densidad de Estados** (*DOS* del inglés *Density Of States*) es una propiedad que cuantifica que tan concentrados se encuentran los niveles de energía en el sistema físico. Lo podemos definir como

$$\hat{n}(E) = \frac{\Delta N}{\Delta E}, \quad (2.9)$$

donde ΔN es el número de niveles de energía encontrados en el rango de energía ΔE . De esta manera podemos determinar las regiones de energía en las cuales hay mayor número de niveles (las cuales pueden favorecer al transporte electrónico) o más importante, permite determinar las

⁸De hecho una de las librerías mas utilizadas para la diagonalización de matrices es la librería **lapack**[5] en su implementación Open Source.

regiones en las cuales no hay niveles permitidos y que por lo tanto están prohibidas para los electrones (este caso es más conocido por su término en inglés *gap*).

La DOS también la podemos expresar como

$$\hat{n}(E) = \sum_n \delta(E - E_n), \quad (2.10)$$

donde E_n es el n -simo nivel de energía obtenido tras la diagonalización de la ecuación de Schrödinger.

Entender la participación de la *función Delta* (δ) en la ecuación (2.10) es sencillo, pues simplemente se encarga de “contar” los estados permitidos que coinciden con una energía determinada E_i ; presentándose las siguientes consideraciones

- Primero, en la ecuación se utilizan las autoenergías obtenidas de la ecuación de Schrödinger, tras lo cual la ecuación (2.10) es correcta si el sistema esta completo, ya que cada energía se correspondería con cada elemento del mismo; sin embargo en los modelos esto no es así debido a las aproximaciones, utilizándose por ello los elementos más representativos del sistema, permitiendo que los niveles de energía se desplacen de su valor real o que incluso se reduzcan en número⁹. De esto se deduce que es factible que entre estos niveles existan niveles intermedios, pertenecientes a los elementos que no son considerados o que son solapados por la aproximación; y ya que por coherencia física se supone que de ser correcto el modelo, estos niveles perdidos deberían estar muy próximos a los calculados; razón por la cual sería conveniente reemplazar la función delta por otra curva que los consideré.
- Segundo, desde el punto de vista técnico se presenta un inconveniente con la función delta, la cual se origina en las limitaciones que presentan las calculadoras electrónicas basadas en numeración binaria¹⁰ al intentar representar los números con parte decimal, impidiendo evaluar con precisión la posición de la función delta¹¹, lo cual lleva a considerar a la información falsa.

Por estas consideraciones es que se suele reemplazar la función delta por otra más conveniente, que en lugar de considerar solamente el valor de la autoenergía, utilice una vecindad con centro en el delta, de esta manera consideramos a los niveles de energía perdidos y sorteamos el problema de la precisión. Para que el reemplazo sea conveniente se suelen utilizar funciones de distribución estadística como la *función Gaussiana* o la *función Lorentziana*. Por ejemplo, si utilizamos la función Lorentziana, la ecuación correspondiente a la Densidad de Estados quedará como sigue:

$$\hat{n}(E) = \sum_n \delta(E - E_n) \approx \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{1}{\pi} \sum_n \frac{\xi}{(E - E_n)^2 + \xi^2} \quad (2.11)$$

⁹ Hay que considerar esto, aunque es cierto que se espera que las aproximaciones o los modelos empleados afecten lo menos posible al sistema, de tal manera que la información obtenida sea útil.

¹⁰ como las actuales computadoras

¹¹ El problema se presenta en que no se puede asegurar la igualdad de dos números con parte decimal (flotantes) obtenidas a partir de operaciones diferentes aunque el resultado sea el mismo; más detalles en el apéndice D.1

Luego, a partir de la densidad de estados podemos determinar otras propiedades importantes, como por ejemplo el calor específico C_v

$$C_v(T) = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \hat{n}(E_F)$$

donde $\hat{n}(E_F)$ es la densidad de estados en la energía de Fermi E_F .

2.3. ¡Cuando no todo lo que brilla es oro!

Como se ha podido apreciar, la secuencia de trabajo -independientemente de la complejidad de cada paso- esta claramente definida: determinamos el Hamiltoniano (que implica la selección de la base de cálculo), luego resolvemos el problema del valor propio (en caso el Hamiltoniano tenga algún componente autoconsistente se repiten estos pasos hasta la convergencia), con las soluciones obtenidas calculamos las propiedades física de interés. Hemos observado que la diagonalización nos ofrece una forma práctica de obtener las soluciones buscadas, pero se ha mencionado que su límite de trabajo bordea los pocos miles de átomos (alrededor de los 8 mil en modelos de Hamiltonianos sencillos), ante lo cual se mencionó al *método de recursión* como una alternativa que nos permitiría aumentar el tamaño de los sistemas estudiables. Sin embargo, este dilema técnico no es el único motivo por el cual sería conveniente el uso de la recursión a desmedro de la diagonalización; para ello a continuación revisaremos algunas puntos importantes.

2.3.1. Una cuestión de orden

En los albores de la Física del Estado Sólido, las investigaciones se centraban en el estudio de los **cristales**. Tradicionalmente un **Sistema Cristalino** (cristal), era aquel que cumplía las siguientes condiciones:

- Presenta orden interno a largo alcance, esto implica la existencia de una entidad llamada *celda base o primitiva*, que no es más que una región espacial que encierra los componentes base del cristal; esta celda es importante porque consolida (y por ende representa) al cristal y sus propiedades.
- Presenta simetría translacional y rotacional, de tal manera que al replicar sucesivamente la celda base podemos recuperar el cristal; hay que notar que estas simetrías se aplican infinitamente en todas las direcciones de tal manera que el cristal obtenido tiene proporciones infinitas (no tiene bordes). Aunque no existen cristales infinitos, un cristal macroscópico es suficientemente grande para que la influencia de la superficie sea despreciable y pueda ser considerado un cristal infinito.

El estudio de sistemas cristalinos presentaba grandes ventajas para la época ya que para estudiarlas se podía definir una celda base lo suficientemente pequeña para que su resolución fuera práctica. A partir de ahí se podían aplicar las condiciones de frontera de **Born-Von Karman**,

$$\psi(\underline{r} + N_i \underline{a}_i) = \psi(\underline{r}) \quad (2.12)$$

donde \underline{a}_i son los vectores primitivos de la celda y N_i son todos los enteros de orden $N^{1/3}$, tal que $N = N_1 N_2 N_3$ es el número total de celdas en el cristal. Esta condición que replica la celda cristalina a lo largo del espacio, nos permite restringir a la función de onda como una función periódica. Además de esto, las simetrías asociadas al sistema cristalino, también nos permite plantear que el sistema se encuentra sometido a un potencial periódico con el periodo definido por las dimensiones de la celda; esto nos permite aplicar el **Teorema de Bloch**.

El **Teorema de Bloch**, nos dice que las funciones de onda del Hamiltoniano de un cristal pueden ser escritos como el producto de una onda plana del vector de onda \underline{k} en la primera *zona de Brillouin*, y una función periódica. Como se recordará la *primera zona de Brillouin* es la representación de la celda elemental en el espacio de momentos \underline{k} , también conocida como **red recíproca**; en este espacio se definen vectores de onda \underline{k} que se encuentran asociados al espacio real mediante una transformación de Fourier; es por ello que se pueden considerar como *números cuánticos* asociados a las autoenergías.

El teorema de Bloch se puede escribir de la siguiente manera

$$\psi(\underline{k}, \underline{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\underline{k}, \underline{r}) \quad (2.13)$$

donde $u(\underline{k}, \underline{r})$ es la función de onda a lo largo del sistema y $\psi(\underline{k}, \underline{r})$ es la función modulada en la celda base y se le conoce como *función de onda de Bloch*, dicha modulación se da a través de una función periódica tipo $U(\underline{r}) = U(\underline{r} + \underline{T})$, donde \underline{T} es el vector encargado de la traslación entre las celdas.

Es gracias a estas condiciones de periodicidad de Bloch, que podemos concentrarnos en resolver solamente el sistema dentro de la celda base, ya que el teorema de Bloch nos asegura que la función de onda se extiende a lo largo del cristal, modulada por su valor en la celda base. Podríamos decir sin temor a exagerar que para el estudio de sistemas cristalinos, la periodicidad de Bloch, así como la definición del espacio \underline{k} son las bases para todo el estudio de las propiedades del cristal.

2.3.2. Problemas en el paraíso

A pesar que el formalismo descrito para el estudio de los sistemas cristalinos ha favorecido el desarrollo de la Física del Estado Sólidos por casi 50 años, nos ha traído a una actualidad donde los temas de estudio se han visto ampliados en complejidad como en diversidad, haciendo insuficientes las técnicas y alcances originales. De hecho, incluso la misma definición de *sistema cristalino* ha tenido que ser cambiada tal que ya no se exige el cumplimiento irrestricto de las condiciones indicadas en la sección anterior; de esa manera actualmente un sistema cristalino es aquel cuyo patrón de difracción se presenta como discreto, aún si su correspondiente red es periódica en un espacio n -dimensional [6], de esta forma pasan a ser cristales sistemas que no cumplan las simetrías indicadas anteriormente, como por ejemplo los *cuasicristales*.

En general podemos establecer las siguientes situaciones que escapan al formalismo tradicional

- **Cuando la periodicidad de Bloch no funciona:** La primera situación es aquella cuando las condiciones de periodicidad no se pueden asegurar o simplemente no existen[1, 7],

aquí tenemos sistemas como : superficies e interfaces, materiales amorfos, defectos en solidos, liquidos metálicos, vidrios de espín, moléculas, nanopartículas, nanoestructuras, etc.; sistemas que son de gran interés en la actualidad, no solamente desde el punto de vista científico, sino por su potencial en aplicaciones tecnológicas de vanguardia como se mencionó en la introducción. Todos estos sistemas tienen una cosa en común, sean finitos o no: *el hecho que no presentan orden a largo alcance*. Esto implica que no se puede definir una celda elemental, por esa misma razón la periodicidad de Bloch ya no es viable; implicando que no se puede definir claramente un vector \underline{k} asociado a los autoestados, de tal manera que ni siquiera se podría hablar de estructura de bandas.

- **Cuando se necesita información localizada:** Ahora supongamos que efectivamente, el material es un cristal perfecto (por tanto cumple la periodicidad de Bloch), pero nos interesa obtener información acerca del entorno local de un cierto átomo (por ejemplo: el enlace con sus vecinos). Por definición una función de Bloch esta uniformemente extendida a lo largo de todo el sólido, tal que una propiedad local como la densidad de carga, el orden de enlace o el momento magnético atómico tiene que ser obtenido como una suma sobre $\sim 10^{23}$ electrones [8]. Aunque las computadoras pueden hacerlo, la visión física se pierde a menos que la aplicabilidad de algunas teorías de perturbación permitan que la suma se lleve analíticamente, como en la teoría pseudopotencial de fonones y estructura cristalina.[9]

2.4. Reformulando la solución

Como se puede apreciar, ante la falta de una perfecta periodicidad y de una correcta y clara definición del espacio \underline{k} , nos vemos en la necesidad de revisar la formulación, para ello volvemos a empezar desde el principio, la resolución de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_n = E_n\psi_n. \quad (2.14)$$

En vista que no tenemos periodicidad tenemos que considerar a todo el sistema como un sistema finito, de tal manera que entren en el cálculo cada uno de sus átomos. Si consideramos por un momento solamente los sistemas finitos, podemos observar que al no cumplirse la periodicidad de Bloch no podemos hablar del espacio \underline{k} , ya que su uso se hace inapropiado en vista que no podemos asociar con claridad un vector \underline{k} con su respectiva autofunción ψ_n .

Esto nos hace requerir de nuevas herramientas que nos permitan acceder a las propiedades que buscamos estudiar. Lo bueno es que mucha de la información que buscamos se encuentra contenida en la **Densidad de Estados Local (LDOS, del inglés Local Density Of States)**.

2.4.1. La Densidad de Estados Local

Habíamos definido la *Densidad de Estados* como una propiedad física que nos indicaba que tan concentrados se encontraban los niveles de energía permitidos lo cuales habían sido obtenidos tras la resolución de la ecuación de Schrödinger. También se había indicado que esta DOS

da información referente al *sistema como un todo*, conteniendo la contribución de cada uno de los elementos del sistema; de la misma manera que se estudiaban los sistemas cristalinos, analizándolo como un todo. Pero como se indicó en la sección 2.3.2, en muchos estudios actuales nos interesa ver el interior del sistema y como contribuye cada componente a las propiedades físicas; es por ello que es conveniente estudiar la contribución de cada elemento del sistema en la densidad de estados del sistema (a partir de ahora *Densidad de Estados Total (TDOS)*).

Para esto nos aprovechamos de la **Densidad de Estados Local o Localizada (LDOS)**, la cual se define matemáticamente como sigue

$$\hat{n}(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = \hat{n}(\mathbf{E}) |\psi_{\mathbf{E}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.15)$$

donde $\hat{n}(\mathbf{E})$ es la DOS del sistema que esta siendo “modulada” por $|\psi|^2$ para un estado de energía “típico” \mathbf{E} . De hecho si integramos esta función hasta la energía de Fermi (E_F) obtendremos la densidad de estados electrónicos total. De esta forma podremos distinguir que componentes influyen mas en la TDOS. Esto nos permitirá “ver” que sucede en cualquier lugar del sistema, de tal manera que podamos estudiar que sucede en superficies, dislocaciones, interfaces, entre otros.

Para evitarnos complicaciones acerca del término $\psi_{\mathbf{E}}$, podemos reformular la expresión considerando además la definición de la ecuación (2.10) para la TDOS, así escribimos

$$\hat{n}(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = \sum_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \delta(\mathbf{E} - E_n) \quad (2.16)$$

como una suma sobre los autoestados de la ecuación de Schrödinger. La ventaja de esta expresión es que ya no depende explícitamente de ψ_n , cuyo uso en sistemas grandes con alta degeneración es cuestionable, sino que por el contrario depende de $\sum_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2$ el cual es una cantidad **invariante**, permitiendo “inmunizar” a la ecuación (2.16) de posibles pequeñas variaciones que se puedan dar en la función de onda (como en los sistemas grandes que presentan alta degeneración tal como se encuentra en [10, 11, 12]). A partir de estas ecuaciones, ya podemos preguntarnos acerca de la contribución de algún componente en particular del sistema en estudio, para ello simplemente evaluamos la LDOS en la región dada del espacio localizando la LDOS sobre una región específica, digamos el elemento φ

$$\hat{n}_{\varphi}(\mathbf{E}) = \hat{n}(\mathbf{E}, \varphi). \quad (2.17)$$

Sin embargo, nos damos cuenta por la ecuación (2.16) que para calcular la LDOS aún necesitamos determinar los valores para las autoenergías y las autofunciones (E_n y ψ_n); con lo cual -desde el punto de vista de los métodos numéricos- no hemos ganado nada, puesto que necesitamos aún resolver el problema del valor propio. Para evitar esto debemos buscar otra definición para la LDOS, una que no dependa directamente de la solución de la ecuación de Schrödinger, dicha definición es la siguiente

$$\hat{n}_{\varphi}(\mathbf{E}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\varphi, \varphi, \mathbf{E}) \quad (2.18)$$

esta ecuación relaciona a la LDOS $\hat{n}_\varphi(E)$ con la parte imaginaria de la *función de Green* $G(\varphi, \varphi, E)$, lo interesante de esta nueva expresión es que la función de Green puede ser solucionada directamente sin necesidad de conocer ψ_n ; para ello se aprovecha de la relación que existe entre el operador de Green (\hat{G}) y el Hamiltoniano ($\hat{\mathcal{H}}$)

$$\hat{G}(\varphi, \varphi, E) = \frac{1}{E - \hat{\mathcal{H}}} \quad (2.19)$$

el cual tras ser expresado en la base propia del Hamiltoniano, nos permite calcular la función de Green y expresarla como sigue

$$G(\varphi, \varphi, E + i\xi) = \sum_n \frac{\psi_n(\varphi)\psi_n^*(\varphi)}{E + i\xi - E_n} \quad (2.20)$$

En esta expresión podemos ver que hacen su aparición los *autoestados* resultado de resolver la ecuación de Schrödinger, por ello esta relación es el enlace entre las soluciones del sistema y la LDOS por medio de la función de Green; asimismo observamos un factor complejo que impide que la función de Green se vuelva indefinida cuando $E = E_n$, este factor complejo ξ define una vecindad en la cual existe la función de Green alrededor de la singularidad, y así conocer su valor cuando $E \rightarrow E_n$; como puede apreciar este factor complejo insertado como salvaguarda matemático, tiene una apreciación física, pues realiza el mismo papel que el factor agregado en el reemplazo de la función delta por la función Lorentziana en la sección 2.2.4.

Ahora, el uso de la función de Green no se limita al calculo de la densidad de estados local. Supongamos que en la espectroscopia de fotoemisión ultravioleta estamos interesados en las transiciones de los electrones a un estado final emergente ψ_f de energía E_f , entonces la corriente emergente $I(E_f)$ será proporcional a

$$\begin{aligned} \sum_n |\langle \psi_f | p_\alpha | \psi_n \rangle|^2 \delta(E_f - h\nu - E_n) = & -\frac{1}{\pi} \text{Im} \iint G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_f - h\nu) \\ & \times p_\alpha p'_\alpha \psi_f^*(\mathbf{r}) \psi_f(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (2.21)$$

cuyo resultado envuelve elementos de la matriz de transición de componentes relevantes del operador momentum p_α , el cual también puede ser expresado en términos de G .

Esto es lo que necesitamos: **expresar las cantidades físicas requeridas en términos de G** , y resolverlo directamente. Para calcular numéricamente la función de Green se pueden utilizar diversas técnicas[13], pero la que nos interesa es la que se va a utilizar en este trabajo, el llamado *método de recursión de Haydock*.

2.5. Notas finales

Como se puede suponer el objetivo de este capítulo es enmarcar el trabajo realizado como parte de la metodología utilizada para el estudio de sistemas físicos. Lo que interesa en este trabajo no es la formulación misma del Hamiltoniano sino las etapas posteriores: esto es la obtención de las propiedades físicas a partir de la resolución de la ecuación de Schrödinger. Por

ello aquí solo se ha realizado una revisión breve de los criterios y procedimientos utilizados para el estudio de sistemas físicos. En resumen, entre las justificaciones para presentar un método alternativo al tradicional podemos mencionar los siguientes:

- Desde el punto de vista físico, el poder considerar sistemas en los cuales pueda ser cuestionable el establecer con precisión un conjunto de autoestados que lo definan, plantea la necesidad de saltarnos este paso y poder medir sus propiedades de forma indirecta; cosa que logramos a partir de la *función de Green* a expensas de los autoestados. Es importante observar como la densidad de estados local, puede llegar a depender de cantidades invariantes (suma de los cuadrados de la función de onda) en lugar de las mismas autofunciones que son mas sensibles a perturbaciones propias del sistema;
- También desde el punto de vista físico, la importancia del estudio de propiedades de alcance local (LDOS), que nos permitan conocer como se comportan los componentes del sistema físico, independientemente de si hablamos de un cristal o no; de tal forma que podamos estudiar cosas como enlaces, interfaces, superficies, dislocaciones, vacancias, etc;
- Es importante también la posibilidad de estudiar sistemas donde no se cumple la periodicidad de Bloch, esto es sistemas finitos por ejemplo, de tal manera que podamos estudiar sistemas como nanopartículas y nanoestructuras, moléculas, películas delgadas, etc.
- Por ultimo, desde el punto de vista técnico, la posibilidad de mejorar las herramientas computacionales que nos permiten realizar estos estudios, de tal manera que podamos superar las limitaciones encontradas, para el cálculo AB-Initio que como se menciono líneas arriba ronda en los pocos cientos de átomos, mientras que en la diagonalización directa nuestro tope se sitúa en los pocos miles de átomos. Esto nos muestra la necesidad de buscar métodos alternativos que nos permitan trabajar con sistemas más grandes dentro de espacios de tiempos prácticos de tal manera que podamos ampliar el abanico de sistemas estudiables.

Todas estas consideraciones fueron tomadas en cuenta, por ello el trabajo se centra en la implementación, prueba y utilización del llamado *Método de Recursión de Haydock*, para el cálculo de la función de Green y a partir de ahí de diversas propiedades físicas, para nuestro caso la obtención de la densidad de estados local. Justamente por ello, se ha obviado cualquier referencia al método de recursión, tema que será tocado en el siguiente capítulo.

Capítulo 3

El Método de Recursión

En el capítulo anterior se comentó la metodología utilizada en el estudio de las propiedades electrónicas de los sistemas físicos, en ella se nombró al proceso de diagonalización como herramienta para la resolución del *problema del valor propio*. También se indicó que ésta presentaba algunas limitaciones técnicas en cuanto al tamaño del sistema, así como alguna otra observación teórica sobre la obtención de las soluciones globales (autoenergías y autofunciones) en la resolución del problema.

En este capítulo nos centraremos en el **método de recursión** como alternativa a la diagonalización para el estudio de las propiedades físicas (en nuestro caso las propiedades electrónicas).

3.1. La formulación de la Recursión

El método de recursión tiene su origen en los trabajos de C.Lanczos[14] para desarrollar un algoritmo matemático para -ironía aparte- diagonalizar matrices de forma más eficiente y de esta manera favorecer la obtención de los autovalores y autovectores de dichas matrices. Esto lo hacía mediante una transformación de bases, la cual simplificaba la matriz permitiendo de esa forma obtener las soluciones globales con relativa sencillez. Este procedimiento ha sido extendido y complementado desde su planteamiento original siendo Roger Haydock[1] quien lo ha conectado con la resolución de problemas en la *Física del Estado Sólido*.

El método de recursión se basa en una premisa -en principio sencilla- que es el de expresar el sistema en una base en la cual la mayor parte del efecto físico se encuentre concentrada alrededor de los primeros elementos de tal manera que dicho efecto físico disminuya progresivamente y así en el hamiltoniano proliferen los ceros. Por ello es conveniente utilizar una base tipo *orbital localizado* o tipo *Tight Binding* de tal manera que el efecto físico no se extienda sobre el sistema; a partir de esto existen diversos modelos que se pueden utilizar para elaborar dicha base[15]; sin embargo este no es un trabajo sencillo puesto que una mala selección de la base puede originar en el mejor de los casos solo una mayor complejidad a la hora de resolver el sistema, y en el peor de los casos introducir demasiados errores que falseen la información obtenida de ella. Es por ello que se suele utilizar el planteamiento original de Haydock que consiste en el uso del *modelo de la cadena* para la elaboración de dicha base.

3.1.1. El Modelo de la Cadena

Un modelo mecanico-cuántico consiste de un hamiltoniano, un conjunto de estados sobre el cual el hamiltoniano actúa y una interpretación de los estados. El hamiltoniano describe el movimiento del sistema entre los estados del modelo. Este modelo se conoce como cadena por la forma de su representación gráfica, donde cada estado es representada por los nodos de la cadena, y el hamiltoniano son las conexiones entre los nodos. Ante esto se puede definir otro hamiltoniano en términos de los orbitales y del hamiltoniano original, la cual tendrá la propiedad de contar con la forma tridiagonal lo cual favorece mucho su resolución por métodos computacionales.

Aquí es importante acotar que *cualquier sistema cuántico puede ser representado por uno o más modelos de la cadena*, permitiéndonos utilizarlo para diversos sistemas.

Para la transformación, partimos de un conjunto de estados ortonormales¹ $\{|u_0\rangle, |u_1\rangle, \dots\}$, y dos conjuntos de valores reales que llamaremos *coeficientes* $\{a_0, a_1, \dots\}$ y $\{b_1, b_2, \dots\}$, los cuales describen la acción del Hamiltoniano de la cadena $\hat{\mathcal{H}}_c$ sobre estos estados de acuerdo a la siguiente relación de recurrencia

$$\hat{\mathcal{H}}_c|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle + b_{n+1}|u_{n+1}\rangle + b_n|u_{n-1}\rangle \quad (3.1)$$

A partir de esta expresión se puede observar que la matriz Hamiltoniana $\hat{\mathcal{H}}_c$ tomará la forma de una matriz de Jacobi² en esta base,

$$\hat{\mathcal{H}}_c = \begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & a_{N-2} & b_{N-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & b_{N-1} & a_{N-1} \end{pmatrix}_{N_c \times N_c} \quad (3.2)$$

donde los valores no nulos vienen a ser justamente los arriba llamados *coeficientes*: a_n en la diagonal y b_n en las laterales de la diagonal, donde n es el índice que corre desde 0 hasta $N_c - 1$ y N_c es el orden de este hamiltoniano.

3.1.2. Realizando la transformación

La transformación en una cadena unidimensional es un procedimiento bien conocido -ya sea de una forma u otra- desde hace mas de 100 años, tiempo durante el cual fue desarrollada independientemente por gente trabajando en áreas muy diversas. Aunque no fuera obvia la similitud, fue utilizado por Lanczos[14] para la diagonalización de matrices de forma numérica; también fue utilizada por Chohat y Tamarkin [16], así como por Szego[17] para la resolución del problema del momento clásico; Chevyshev[18] lo aplicó en la aproximación uniforme de una función

¹nuestra nueva base que cumple con la condición $\langle u_n | u_m \rangle = \delta_{nm}$

²esto es, una matriz tridiagonal

en un intervalo; Whitehead lo utilizo en física nuclear [19] y Mori en mecánica estadística[20], así como muchos otros; en física del estado sólido su uso fue sugerido por Haydock, Heyne y Kelly[21] como un medio para calcular la densidad de estados electrónicos (DOS).

Como se menciona el objetivo de la transformación es poder expresar el Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ como una matriz tridiagonal simétrica como la de la ecuación (3.2), donde tenemos que determinar los valores de los coeficientes a_i y b_i que lo constituyen, siendo necesario utilizar para ello las **ecuaciones de la recursión**, las que se obtienen a partir de la expresión de recurrencia (3.1).

Empezamos suponiendo que se encuentra definido el estado inicial $(|u_0\rangle)$ ³ con el cual calcularemos el primer coeficiente de la diagonal (a_0) de la siguiente manera

$$a_0 = \langle u_0 | \hat{\mathcal{H}} | u_0 \rangle \quad (3.3)$$

Luego escribimos la expresión de recurrencia (3.1) para $n = 0$ (estado inicial).

$$\hat{\mathcal{H}}|u_0\rangle = a_0|u_0\rangle + b_1|u_1\rangle \quad (3.4)$$

siendo conocido el valor de a_0 podemos despejar al primer coeficiente lateral b_1

$$b_1|u_1\rangle = (\hat{\mathcal{H}} - a_0\hat{\mathcal{I}})|u_0\rangle \quad (3.5)$$

que luego de ser multiplicado por su conjugado complejo tenemos

$$b_1^2 = \langle u_0 | (\hat{\mathcal{H}} - a_0\hat{\mathcal{I}})^\dagger (\hat{\mathcal{H}} - a_0\hat{\mathcal{I}}) | u_0 \rangle \quad (3.6)$$

ahora despejamos el estado $|u_1\rangle$ de la ecuación 3.5

$$|u_1\rangle = \frac{1}{b_1} \left\{ (\hat{\mathcal{H}} - a_0\hat{\mathcal{I}}) | u_0 \rangle \right\} \quad (3.7)$$

y lo mismo hacemos para el valor de a_1

$$a_1 = \langle u_1 | \hat{\mathcal{H}} | u_1 \rangle. \quad (3.8)$$

Luego repetimos la operación sucesivamente para obtener los coeficientes y estados siguientes; las ecuaciones necesarias para calcular los i -ésimos elementos se obtienen de forma similar a los del primer estado ($|u_1\rangle$), siendo sus ecuaciones no muy distintas de las ya mostradas:

$$b_i^2 = \left\{ \langle u_{i-1} | (\hat{\mathcal{H}} - a_{i-1}\hat{\mathcal{I}})^\dagger - \langle u_{i-2} | b_{i-1} \right\} \left\{ (\hat{\mathcal{H}} - a_{i-1}\hat{\mathcal{I}}) | u_{i-1} \rangle - b_{i-1} | u_{i-2} \rangle \right\} \quad (3.9)$$

$$|u_i\rangle = \frac{1}{b_i} \left\{ (\hat{\mathcal{H}} - a_{i-1}\hat{\mathcal{I}}) | u_{i-1} \rangle - b_{i-1} | u_{i-2} \rangle \right\} \quad (3.10)$$

$$a_i = \langle u_i | \hat{\mathcal{H}} | u_i \rangle \quad (3.11)$$

El proceso se repite hasta que no podamos seguir calculando más ($b_i = 0$) ó hasta que el número de coeficientes sea apropiado; donde “apropiado” dependerá del sistema en estudio. Debemos recordar que el objetivo de la transformación era plantear una base donde las propiedades

³En la sección 3.1.3 se discutirá con mayor detalle este punto.

físicas relevantes de cada elemento del sistema se encuentren en sus proximidades, de tal manera que el número de coeficientes (e iteraciones) a calcular es pequeño, una forma de determinar cuantos coeficientes se necesitan es repitiendo el calculo hasta que la función de Green obtenida a partir de estos coeficientes converga en un valor de tal manera que no sería necesario continuar el cálculo. Este planteamiento guarda similitudes con el **teorema de momentos** planteado por Cyrot-Lanckmann (1968) como se describe en el apéndice C.

La desconfianza hacia esta transformación se basa en los tipos de operaciones realizadas, ya que se esperaba que fueran numéricamente inestables, esto es, que introdujera demasiados errores de redondeo que inutilizarán los resultados; sin embargo estudios de la DOS de la banda d [22][23], además de análisis realizados al método simétrico de Lanczos por Paige[24], se mostró que el algoritmo da resultados extremadamente buenos para el cálculo de autovalores en matrices reducidas a la forma tridiagonal. Los estudios de la propagación del redondeo mostraron que el cálculo de b_{m+1} es bastante estable y de hecho usarla como base para el cálculo de $|u_{m+2}\rangle$ es la forma más rápida de hacerlo. Sin embargo debido al error de redondeo, se produce un decaimiento acumulado en la ortogonalidad de la cadena, esto implica lo siguiente: cuando estudiamos un sistema de N elementos la transformación debería acabar máximo al calcular el estado $|u_N\rangle$ ⁴ ya que se agotan los grados de libertad del sistema, pero sucede que b_N no se hace cero, razón por la cual se puede seguir realizando iteraciones continuando con la cadena, introduciendo una sección débilmente enlazada con la primera parte de la cadena (algo que no es real apareciendo como si lo fuera); al efecto producido por la introducción de este error se le suele llamar “fantasma”, debido a que aparecen soluciones que no son verdaderas[1]. Aunque, como ya se menciona, para nuestra transformación no se requieren demasiados coeficientes y por tanto no sería necesario llegar a estos límites; debemos tener en consideración que no podemos establecer como criterio de finalización el que el coeficiente sea 0, porque lo más seguro es que nunca suceda.

Es por ello que normalmente -y con criterio del ejecutante- se establece un número de iteraciones a partir del cual se consideren correctos los resultados -la convergencia ya mencionada- lo cual no introduce un error por exceso de información sino al contrario por defecto, ya que al cortarse arbitrariamente la transformación estamos truncando la información del sistema, generando fluctuaciones a manera de los “fantasmas” ya mencionados.

Al final, desde el punto de visto físico, lo que logramos obtener con esta transformación es volcar la matriz Hamiltoniana ($\hat{\mathcal{H}}$) en una matriz equivalente de dimensiones mucho menores (desde un 50 % de los elementos para sistemas pequeños hasta próximo que un dramático 1 % de elementos, para sistemas por encima de los 10000 átomos, dependiendo principalmente de la forma del Hamiltoniano, a mayor proporción de ceros menor cantidad de coeficientes necesarios), a la que llamaremos matriz transformada ($\hat{\mathcal{H}}_c = \hat{\mathcal{T}}$). En otras palabras

$$\hat{\mathcal{H}} = \left(\begin{array}{c} \leftarrow \quad \uparrow \\ \mathbf{H}_{ij} \\ \downarrow \quad \rightarrow \end{array} \right)_{N \times N} \implies \hat{\mathcal{T}} = \left(\begin{array}{cccc} a_0 & b_1 & & \\ b_1 & a_1 & b_2 & \\ & b_2 & a_2 & b_3 \\ & & b_{n-1} & a_{n-1} \end{array} \right)_{n_{max} \times n_{max}}$$

⁴Recordemos que el índice empieza en 0, por tanto este sería el $(N + 1)$ -ésimo estado.

donde lo importante es que $N \gg n_{max}$.

Lo interesante de todo esto es que esta transformación es computacionalmente practica, siendo en algunos casos -depende de la implementación- sumamente eficiente con respecto al uso de los recursos informáticos y de la potencia de cálculo.

3.1.3. De la naturaleza del estado inicial

Hemos descrito con suficiente detalle el proceso de transformación a una cadena unidimensional, exceptuando la definición del estado inicial $|u_0\rangle$ a partir del cual se empieza la transformación. Para la definición de $|u_0\rangle$ se toma uno de los siguientes criterios.

- Se puede definir $|u_0\rangle$ de tal manera que nos permita concentrarnos en la contribución local de un elemento en particular del sistema⁵; este es el caso más común y se realiza definiendo al estado de la nueva base sobre el que representa al elemento cuya contribución local se quiere analizar

$$|u_0\rangle = |\varphi_i\rangle, \quad (3.12)$$

donde $|\varphi_i\rangle$ representa al i -esimo elemento del sistema, del cual queremos determinar su contribución local.

- Gracias a los estudios de ŠVarga[25] se sabe que también es posible definir $|u_0\rangle$ como una combinación lineal de todo un conjunto de elementos del sistema de tal manera que podamos obtener una suerte de contribución parcial de estos elementos a las propiedades del sistema. Para ello se plantea la expresión como sigue:

$$|u_0\rangle = \sum_j^N c_j |\varphi_j\rangle, \quad (3.13)$$

donde $|\varphi_j\rangle$ es el j -esimo elemento del subconjunto de N elementos de la base que define al sistema; c_j es el componente que define el grado de contribución de dicho elemento en las propiedades físicas.

Vale la pena mencionar que existen y se pueden proponer otra definición específica de $|u_0\rangle$ de acuerdo a la información que se quiera tener del sistema bajo estudio. Sin embargo, en el presente estudio nos restringiremos a los casos mencionados líneas arriba.

3.1.4. Utilizando la Función de Green

De la transformación anterior obtenemos una nueva matriz que contiene la contribución del elemento⁶ específico sobre las propiedades físicas del sistema, siendo su principal ventaja su reducido tamaño y su principal inconveniente el ser inútil para la obtención directa de las autoenergías y autoestados del sistema. Esto último se puede inferir del hecho de que al diagonalizar

⁵como de hecho se hace en el planteamiento original

⁶Elemento o conjunto de elementos del sistema, dependerá de como haya definido $|u_0\rangle$.

esta matriz para obtener sus autoenergías, el número de soluciones se corresponde con el tamaño de la matriz y que no corresponde al tamaño del sistema. Es aquí cuando requerimos de un camino alternativo que nos lleve hacia las propiedades físicas indicadas. Ese camino alternativo lo provee la *función de Green*.

Para el caso que nos interesa, utilizamos la relación que tiene la función de Green con la *densidad de estados* (TDOS)⁷⁸

$$\hat{n}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \text{Tr} \{ \hat{G}(z) \} \right\} \quad (3.14)$$

donde E es la energía en la cual se desea evaluar la TDOS, $\hat{G}(z)$ es el operador de Green que debemos evaluar y z es un valor complejo de la forma $z = E + i\xi$, donde el valor de ξ define una vecindad que rodea a la energía E , de forma análoga al factor introducido en la definición de la DOS, cuando se reemplazó el delta encontrado por una curva *Lorentziana* (ver ecuaciones (2.10) y (2.11)); sin embargo lo correcto es eliminar esta vecindad por lo cual hacemos que $\xi \rightarrow 0$ con lo que obtenemos

$$\hat{n}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\xi \rightarrow 0} \text{Im} \left\{ \text{Tr} \{ \hat{G}(E + i\xi) \} \right\} \quad (3.15)$$

Sabemos también que el operador de Green se encuentra asociado al Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ por la relación

$$\hat{G}(z) = \frac{1}{z - \hat{\mathcal{H}}} \quad (3.16)$$

de tal manera que tenemos una correspondencia entre el Hamiltoniano y la densidad de estados. Ahora, definamos al elemento ϕ , el cual se corresponderá con el elemento i -ésimo del sistema ($|\phi\rangle = |\varphi_i\rangle$) ó con un conjunto de ellos ($|\phi\rangle = \sum_j c_j |\varphi_j\rangle$), de tal forma que en el estado $|\phi\rangle$ podamos englobar la parte del sistema que queramos estudiar. Luego, para calcular la traza de $\hat{G}(z)$ utilizamos la siguiente expresión

$$\text{Tr} \{ \hat{G}(z) \} = \sum_{\phi} \langle \phi | \hat{G} | \phi \rangle = \sum_{\phi} \langle \phi | \frac{1}{z - \hat{\mathcal{H}}} | \phi \rangle = \sum_{\phi} G_{\phi\phi}(z) \quad (3.17)$$

donde $G_{\phi\phi}(z)$ representa a la función de Green asociada a ϕ , de tal manera que podemos descomponer la ecuación (3.15) y así obtener una expresión para la LDOS (ó PDOS dependiendo de la definición de ϕ)

$$\hat{n}_{\phi}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\xi \rightarrow 0} \text{Im} \{ G_{\phi\phi}(E + i\xi) \} \quad (3.18)$$

ahora el problema se reduce a calcular la función de Green en ϕ ; problema aparentemente simple, sin embargo para lograrlo nos vemos obligados a invertir una matriz ($1/(z - \hat{\mathcal{H}})$), operación que es computacionalmente costosa, sobre todo cuando tratamos sistemas de gran tamaño⁹. Es

⁷Mas detalles de como obtener esta relación la puede encontrar en el apéndice A, ecuación (A.32).

⁸Lo estamos llamando TDOS en lugar de DOS para poder diferenciarlo de otros subconjuntos de la Densidad de Estados como la PDOS (Densidad de estados parcial).

⁹Esto es debido a que los algoritmos para la inversión de matrices suelen tener “complejidad geométrica”, lo cual significa que al incrementarse el tamaño del sistema, la potencia de cálculo requerida crecerá geométricamente.

aquí cuando la transformación anterior se justifica, ya que al reemplazar la matriz $\hat{\mathcal{H}}$ por la matriz $\hat{\mathcal{T}}$ la potencia de cálculo requerida disminuye drásticamente debido a la reducción en el tamaño de la matriz a operar; de tal manera que podemos decir que

$$\hat{G}(z) = \frac{1}{z - \hat{\mathcal{H}}} \implies \hat{G}^{(\phi)}(z) = \frac{1}{z - \hat{\mathcal{T}}_\phi}. \quad (3.19)$$

En otras palabras vamos a reemplazar al operador de Green asociado al Hamiltoniano, por otro asociado a la matriz transformada $\hat{\mathcal{T}}_\phi$ el cual denotaremos como $\hat{G}^{(\phi)}(z)$ para diferenciarlo del global, así como para indicar que solamente contiene la participación de ϕ . Luego podemos expresar la función de Green como sigue

$$G_l^{(\phi)}(z) = \langle l | \hat{G}^{(\phi)} | l \rangle = \langle l | \frac{1}{z - \hat{\mathcal{T}}_\phi} | l \rangle \quad (3.20)$$

donde l puede valer desde 0 a $n_{max} - 1$, que viene a ser el orden de $\hat{\mathcal{T}}_\phi$ con lo cual obtenemos un nuevo conjunto de funciones de Green $\{G_l^{(\phi)}\}$, de los cuales solamente la primera función nos es útil por tener correspondencia con la función de Green en ϕ

$$G_{00}^{(\phi)}(z) = G_{\phi\phi}(z) \quad (3.21)$$

debido a que se relaciona con el primer elemento de $\hat{\mathcal{T}}_\phi$, el cual recordemos coincide con el elemento en estudio ($|u_0\rangle = |\phi\rangle$). Por el contrario, todas las demás al no tener una correspondencia directa con el sistema¹⁰ no pueden ser utilizadas. Debido a esto, procedemos a cambiar la ecuación (3.18) como sigue

$$\hat{n}_\phi(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\xi \rightarrow 0} \text{Im} \left\{ G_{00}^{(\phi)}(E + i\xi) \right\}. \quad (3.22)$$

Por último, cambiamos la ecuación (3.15) para el cálculo de la TDOS quedando de la siguiente manera

$$\hat{n}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\xi \rightarrow 0} \sum_i \text{Im} \left\{ G_{00}^{(i)}(E + i\xi) \right\} \quad (3.23)$$

como se aprecia dejamos de referirnos a la traza de \hat{G} , tomando en su lugar, la suma de las funciones de Green en el elemento 0, para cada $\hat{G}^{(i)}$, donde i es el i -ésimo elemento del sistema.

Ahora lo que nos falta hacer es calcular la función de Green. Para lograrlo nos aprovechamos de que la matriz es tridiagonal y simétrica a la vez, esto nos permite utilizar la llamada *inversión de matrices tridiagonales*¹¹, de tal manera que la función de Green queda representada por la

¹⁰ Esto es debido a que se corresponden con los kets derivados de la transformación sobre el elemento ϕ , y no con un elemento específico del sistema.

¹¹ cuya formulación se puede ver en el apéndice B.

siguiente fracción continua

$$G_{00}^{(\phi)}(z) = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{z - a_2 - \frac{b_3^2}{z - a_3 - \frac{b_4^2}{\ddots z - a_{n-2} - b_{n-1}^2}}}}} \quad (3.24)$$

donde a_0, a_1, \dots, a_{n-1} y b_1, b_2, \dots, b_{n-1} son los coeficientes de la matriz transformada $\hat{\mathcal{T}}_\phi$.

3.1.5. Del Terminador

Ya se mencionó que debido a que $\hat{\mathcal{T}}_\phi$ es de mucho menor orden que $\hat{\mathcal{H}}$, el valor obtenido en la función de Green sólo está aproximado al real, debido a la información que perdemos en la transformación. Sin embargo, esta información puede ser lo suficientemente precisa para considerarse como un buen resultado. Una forma de subsanar esto es aumentar el orden de $\hat{\mathcal{T}}_\phi$ de tal forma que se aproxime al orden de $\hat{\mathcal{H}}$ y así el valor obtenido sea más preciso; sin embargo hay que tener en cuenta que al hacerlo requeriremos de más potencia de cálculo. Una alternativa que evita tener que aumentar el orden de $\hat{\mathcal{T}}_\phi$ es el llamado **terminador**, el cual no es más que una función cuya finalidad es “representar” a aquella información que se ha perdido en la transformación. El terminador $t(z)$ se utiliza en la fracción continua que nos permite calcular la función de Green de la siguiente forma

$$G_{00}^{(\phi)}(z) = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{\ddots z - a_{n-2} - b_{n-1}^2 t(z)}}} \quad (3.25)$$

La fracción continua puede tomar cualquier forma, de tal manera que nos puede llevar más cerca de la respuesta correcta como alejarnos completamente. Es por ello que es un recurso que se debe utilizar con mucho cuidado. En el mejor de los casos el terminador se suele basar en los coeficientes ya existentes de tal manera que se puedan apegar a la tendencia que estos presenten y de esa forma su impacto en los resultados sea positivo. Un ejemplo de esto se puede encontrar en la referencia [26] donde se describe un terminador basado en los *Polinomios de Chebyshev*. Por nuestra parte se ampliará un poco más este tema cuando se describa en la sección 3.2.2 los terminadores que podremos utilizar en nuestro estudio.

3.1.6. Algunas consideraciones finales

Antes de enfrentarnos al método de la recursión hay que tener en cuenta algunas consideraciones importantes:

- Debemos indicar que el *método de recursión* nos permite obtener resultados sin salir del *espacio real*, de tal manera que al no depender del espacio de momentos (\underline{k}) no es requisito el cumplir con la periodicidad de Bloch, esto nos permite trabajar con -por ejemplo- sistemas finitos.
- La recursión no resuelve -específicamente hablando- la ecuación de Schrödinger, sino que nos permite llegar a las propiedades físicas del material (la DOS en nuestro caso) a través de la relación que presenta el Hamiltoniano con el operador de Green.
- Una condición para la recursión es que el sistema en estudio presente un comportamiento “adiabático”, lo que significa que no aparezca un *flujo de entropía* entre los electrones, ni entre electrones y la red; de tal manera que los estados de cada electrón del sistema presenten un *tiempo de vida infinito*, esto es que sean **estacionarios** y son justamente estos estados estacionarios los que queremos estudiar. Aunque se sabe que en el mundo real los materiales presentan un tiempo de vida finito, esta debe ser lo suficientemente larga para considerarse como tal.
- El uso de terminadores, cual *espada de doble filo*, nos puede permitir eliminar los “fantasmas” generados por la transformación así como puede introducir nuevos errores en el resultado final.

3.2. Sobre la Implementación del Método de Recursión

A partir de la formulación del método de recursión se procedió a elaborar una aplicación que lo implemente la cual se ha utilizada para todos los cálculos presentados en este trabajo. En esta sección indicaremos algunas de sus características.

3.2.1. De la Aplicación

La aplicación de nombre “**recursión**” fue desarrollada completamente en Fortran 90, utilizando las extensiones presentes en esta versión del fortran en el manejo de memoria, lo que impide ser portada a un fortran mas antiguo.

3.2.2. De los Datos de Entrada

Para su correcto funcionamiento la aplicación requiere de un conjunto de datos necesarios, que le indican de que manera se llevará a cabo el método de recursión. Con la finalidad de indicarle a la aplicación de que manera será aplicado el método de recursión, es necesario proveerle los siguientes datos.

El Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$

Esta es la información mas importante que debe ser provista puesto que contiene la información del sistema a estudiar. El Hamiltoniano debe ser ingresado en forma de matriz de tal manera que contenga las energías de sitio (propias) así como las interacciones entre elementos; esto es así para separar la generación de $\hat{\mathcal{H}}$ del método de recursión y de esta forma tener un formato independiente a la definición del Hamiltoniano, el cual podra ser determinado a partir de modelos ó a través de cálculos *ab-initio* como se aprecia en [27]. Esta matriz Hamiltoniana debe registrarse en un archivo de formato propio (ver apéndice técnico D.2).

El Número de Coeficientes

También debemos indicar el orden de la matriz $\hat{\mathcal{T}}_\phi$. Este parámetro es importante por que de su valor dependen los resultados así como la performance del cálculo. Si el valor es demasiado bajo, la transformación perderá demasiada información devolviéndonos una DOS no confiable. En caso de ser muy grande puede afectar al rendimiento del cálculo, lo cual puede ser perjudicial cuando se trabaja con sistemas muy grandes donde se quiera calcular la LDOS de cada elemento.

La estrategia para obtener un valor conveniente para n_{max} , es realizar pruebas con diversos valores verificando que tanto varía la LDOS obtenida. Como punto de partida se suele recomendar un valor alrededor del 10 % del tamaño del sistema, pero esto es relativo ya que también debemos considerar que mientras más ceros tenga el Hamiltoniano menos coeficientes necesita $\hat{\mathcal{T}}_\phi$ y viceversa.

El Terminador

Asimismo debemos especificar el tipo de terminador que será utilizado al momento de evaluar la función de Green, mediante la fracción continua (3.25). Por lo menos para los casos implementados, el uso de un terminador implica que la fracción continua va a tener *infinitos* coeficientes, siendo los $n_{max} - 1$ pares de coeficientes los encontrados en la matriz $\hat{\mathcal{T}}_\phi$, los demás son determinados por la naturaleza del terminador.

Los terminadores que han sido considerados son los siguientes

- **Terminador Trunco** : En este caso “hacemos trampa” especificando un terminador nulo $t(z) = 0$ de tal manera que solamente se consideran los coeficientes de $\hat{\mathcal{T}}_\phi$ (siendo precisos, *sin terminador*). Este es el terminador utilizado por defecto por la aplicación.
- **Terminador Periódico** : Llamamos terminador periódico a aquel que asume que todos los coeficientes restantes (más alla de $n_{max} - 1$) son iguales

$$t(z) = \frac{1}{z - a - \frac{b^2}{z - a - \frac{b^2}{\vdots}}}$$

donde a y b seran los coeficientes que se replicaran *ad-infinitum* y que para este terminador son el ultimo par de coeficientes de \hat{T}_ϕ ($a = a_{n_{max}-1}$ y $b = b_{n_{max}-1}$). Al mantenerse los coeficientes constantes $t(z)$ puede ser calculado analíticamente, obteniéndose

$$t(z) = \frac{z - a}{2b^2} \pm \frac{1}{2b^2} \sqrt{(z - a)^2 - 4b^2}. \quad (3.26)$$

- **Terminador Promedio:** Al igual que el anterior considera los valores de a y b como constantes, pero a diferencia del periodico utiliza como valores el promedio de los coeficientes de \hat{T}_ϕ [28]

$$a = \frac{1}{n_{max}} \sum_{i=0}^{n_{max}-1} a_i \quad (3.27)$$

$$b = \frac{1}{n_{max}} \sum_{i=0}^{n_{max}-1} b_i \quad (3.28)$$

- **Terminador de Interpolación :** Este terminador al igual que el periódico utiliza los últimos coeficientes para ser replicados *ad-infinitum*, la diferencia se encuentra en que realiza un paso previo, que es ajustar al conjunto de coeficientes a partir de la posición n_1 para que “tiendan” al ultimo coeficiente, para eso utiliza dos tipos de ajuste por interpolación:
 - Interpolación Normal : en la cual se proyectan los coeficientes a lo largo de una linea recta para alcanzar el valor del ultimo coeficiente.
 - Interpolación Sinusoidal :es similar al anterior, sino que en lugar de utilizar una linea recta para ajustarlo utiliza una oscilación de la función seno.

El valor de ξ

Debemos recordar que ξ representa el radio de la vecindad considerada alrededor del punto de energía donde se evalúa la función de Green $z = E + i\xi$; su valor afecta en los cálculos de la DOS de la misma manera que lo hace el ancho del pico en la función Lorentziana; esto nos indica que de acuerdo a su valor puede introducir valores imaginarios alrededor de la energía evaluada, en desmedro de este último. Su correcto manejo nos permite perfilar las características más relevantes de la DOS resultante, al reducir el “ruido” introducido en la transformación.

Rango de Energía

Se refiere a la región en el continuo de energía donde se evaluará la función de Green para la obtención de la DOS. Se definen por tres parámetros

- E_{min} : Es la energía mínima a partir del cual se iniciará el cálculo.
- E_{max} : Es la energía máxima de la región a ser evaluada.

- ΔE : Este parámetro define el paso de energía que será considerado para barrer la región definida por E_{min} y E_{max} ; de su valor se define la resolución de barrido: de ser muy pequeña se pueden obtener demasiados datos que lo podrían hacer inmanejable; pero en caso de ser muy grande puede “saltarse” picos de energía con información relevante.

Definición del ket $|u_0\rangle$

También es importante indicar de que forma se va a definir el Ket inicial $|u_0\rangle$ para la transformación a cadena unidimensional; para la aplicación se están considerando dos casos:

- Ket localizado: La opción por defecto es considerar $|u_0\rangle = |i\rangle$, de tal manera que se calcule una LDOS para cada elemento del Hamiltoniano¹². Esta opción se suele utilizar una vez que ya se han determinado los parámetros mas convenientes (E_{min} , E_{max} , ΔE , ξ , n_{max} , $t(z)$), esto es así ya que suele tomar mucho tiempo de cálculo para sistemas grandes debido al número de LDOS a calcularse.
- Ket aleatorio : La otra opción es utilizar un Ket que considere todo el sistema

$$|u_0\rangle = \sum_j^N c_j |j\rangle,$$

donde para los c_j se utilizan valores aleatorios. Para evitar que los resultados se vean influenciados por la configuración aleatoria escogida, el cálculo es repetido para otras configuraciones aleatorias de tal manera que al promediarlas se iguale el factor probabilístico y así obtengamos una buena aproximación al resultado esperado. Es por ello que se debe indicar el número de configuraciones a ser tomado en cuenta. Esta opción aunque produce resultados aproximados es la mejor para refinar los parámetros a utilizarse en el cálculo completo (usando ket localizado).

3.2.3. De las Salidas

La aplicación de la recursión devuelve como resultado la Densidad de Estados del sistema; en el caso general devolverá siempre la TDOS y además en el caso de utilizar el ket localizado, devolverá la LDOS para cada elemento del Hamiltoniano. En caso se haya indicado una relación de elementos a ser considerada en lugar del total, se devolverá la LDOS para los elementos indicados, así como la PDOS de estos elementos. Los archivos de salida presentan un formato estándar¹³ fácilmente aceptado por la mayoría de graficadores utilizados.

¹²Opcionalmente se puede indicar una lista de elementos del Hamiltoniano, de los cuales se quiera calcular la LDOS, los cuales pueden ser sumados para obtenerse su PDOS asociada.

¹³Más detalles en el apéndice D.2.

3.3. Prueba de la Aplicación : Estudio de Sistemas Simples

En esta sección se utilizará la aplicación que implementa el método de recursión en el estudio de diversos sistemas simples, cuya densidad de estados total (TDOS) es conocida y pueden ser encontradas en diversos libros de *Física del Estado Solido* o de *Estructura Electrónica*. Para comprobar la fiabilidad del método, así como de la implementación se contrastarán los resultados con los obtenidos por el método tradicional (*método de diagonalización*).

Los sistemas a ser considerados son los siguientes:

■ **Sistemas Unidimensionales :**

- Cadena Periódica Infinita,
- Cadena Finita Periódica,
- Cadena Cuasiperiódica (Modelo de Harper),

■ **Sistemas con más dimensiones :**

- Malla cuadrada finita,
- Malla cúbica finita

3.3.1. La Naturaleza del Hamiltoniano

En cuanto al Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ utilizado para el estudio de los sistemas ya mencionados vamos a considerar lo siguiente:

Definimos una base $|\underline{R}\rangle$ que describe a cada uno de los átomos que conforman nuestro sistema en el espacio real; Primero y gracias a que nuestro sistema es homonuclear (un solo tipo de átomo) escogemos un valor constante para la energía de sitio de todos los átomos del sistema.

Además estamos considerando que los átomos solamente tienen capa s de tal manera que cada átomo sea descrito por un sólo elemento del Hamiltoniano ($|\underline{R}\rangle = |\underline{R}_s\rangle$); de esa manera el orden de $\hat{\mathcal{H}}$ coincide con el número de átomos N . También estamos considerando a esta base como **ortonormal** $\langle \underline{R} | \underline{R}' \rangle = \delta_{\underline{R}, \underline{R}'}$.

Luego, para representar las interacciones dentro del sistema, las vamos a modelar de acuerdo a la aproximación **tight-binding** (primeros vecinos), de esa forma podemos definir el Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ como sigue

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\underline{R}, \underline{R}'}^N |\underline{R}\rangle H_{\underline{R}, \underline{R}'} \langle \underline{R}'|$$

donde se definen los elementos del Hamiltoniano como sigue

$$H_{\underline{R}, \underline{R}'} = \begin{cases} e_0 & \text{si } \underline{R} = \underline{R}' \\ t & \text{si } |\underline{R} - \underline{R}'| \leq d_0 \\ 0 & \text{si } |\underline{R} - \underline{R}'| > d_0 \end{cases} \quad (3.29)$$

donde:

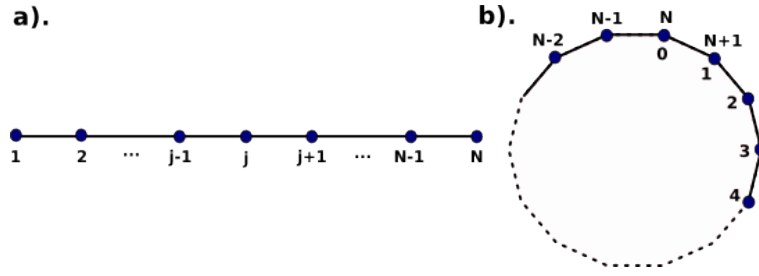


Figura 3.1: Cadenas unidimensionales: a)cadena finita; b)cadena infinita.

- e_0 es la energía de sitio de cada átomo;
- t_0 es conocido como *hopping*¹⁴ y representa la interacción entre el átomo y su vecino, según **tight-binding** será un valor constante para todos aquellos átomos cuya distancia con respecto al átomo actual sea menor o igual que d_0 , caso contrario su valor de interacción será cero; y
- d_0 es la distancia de primeros vecinos tomado en cuenta para la aplicación del hopping.

3.3.2. Sistemas Unidimensionales

En esta sección se van a comparar las TDOS de sistemas unidimensionales. Estos sistemas se caracterizan porque los átomos que lo conforman se distribuyen a lo largo de un eje cartesiano (para nuestro caso \hat{X}) formando una cadena, siendo necesario únicamente un valor para localizarlo; es por ello que podemos decir que nuestros sistemas unidimensionales utilizan la siguiente expresión de composición

$$\underline{X}_{j+1} = \underline{X}_1 + aj\hat{x}$$

donde a es la distancia entre átomos y se corresponde con la distancia de primeros vecinos (d_0) que se utilizó en la definición del Hamiltoniano, de tal manera que en general cada átomo tendrá 2 vecinos, uno a cada lado (claro está con excepción de los que se encuentren a los extremos de la cadena en caso de ser finito); y j es el índice que nos indica el orden de cada átomo en la cadena y va desde 0 a $N - 1$, siendo N el tamaño del sistema.

De acuerdo al tamaño vamos a considerar dos tipos de cadena unidimensional

■ Cadena Finita

Como su nombre lo indica esta cadena tiene una cantidad finita de átomos (figura 3.1.a), cantidad que se encuentra supeditada a la técnica utilizada para su estudio. En el estudio realizado en el presente trabajo este tamaño estaba alrededor de los 8000 átomos para la diagonalización; en el caso de la recursión no se logró determinar un límite, siendo la cadena más grande cercana a los 100,000 átomos¹⁵. Debido a la presencia del borde en

¹⁴hay que indicar que el termino *hopping* se traduce como *saltando* lo cual suele generar confusiones con la energía de canje que mide la energía necesaria para “saltar” entre las capas o enlaces.

¹⁵Hay que acotar que para ambas aplicaciones se utilizó el compilador **gfortran** de libre distribución[29], al utilizar compiladores comerciales es muy probable que el limite sea superior.

los extremos de la cadena, además de la expresión de composición del sistema podemos redefinir el Hamiltoniano como sigue

$$H_{nm} = \begin{cases} e_n & \text{Si } n = m \\ t_0 & \text{Si } m + 1 = n \text{ y } n < N \\ t_0 & \text{Si } m - 1 = n \text{ y } n > 1 \\ 0 & \text{cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (3.30)$$

de tal manera que la matriz $\hat{\mathcal{H}}$ toma la forma de una matriz tridiagonal

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{pmatrix} e_1 & t_0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ t_0 & e_2 & t_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & t_0 & e_3 & t_0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & t_0 & e_n & t_0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & t_0 & e_N \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

■ Cadena Infinita

Como su nombre lo indica, esta cadena presenta infinitos elementos, lo cual -ciertamente- es imposible; es sumamente útil para representar sistemas macroscópicos, debido a que el número de átomos es realmente grande¹⁶; asimismo debemos acotar que por definición un *sistema infinito no presenta bordes, ni superficies* de tal manera que todos son considerados como *átomos del interior*. La omisión de esto al representar los sistemas macroscópicos como infinitos es permitida debido a que en número los átomos de la superficie son mucho menores que los del interior (más detalle sobre esto en la sección 4.3.4). Sin embargo, es claro a simple vista que un sistema de infinitos elementos no puede ser evaluado por ningún sistema computacional posible, al necesitarse *infinitos recursos computacionales* para dicha aventura. Ante esta imposibilidad se requiere restringir los sistemas macroscópicos estudiados a aquellos que presentan un patrón periódico en su conformación, de tal manera que dicho patrón (desde ahora **celda unitaria**) tenga un número de átomos dentro de los límites de las herramientas a utilizarse; como es el caso de los *sistemas cristalinos*. Es gracias a la formulación de la *teoría cristalina* que podemos utilizar esta *celda unitaria* para obtener nuevamente el sólido: simplemente replicándola sucesivamente. Esto se puede lograr matemáticamente mediante las *condiciones de frontera periódicas*[30, 3]. Es gracias a estas condiciones periódicas que podemos representar a la cadena como un anillo (figura 3.1.b) donde se observa que

$$\underline{X}_{N+1} = \underline{X}_1 \quad \text{y} \quad \underline{X}_0 = \underline{X}_N. \quad (3.32)$$

Es por ello que desde el punto de vista analítico un sistema puede ser descrito, si se resuelven las ecuaciones físicas dentro de su celda unitaria; sin embargo desde el punto de vista

¹⁶hay que tomar en consideración que un mol de átomos tiene un número de Avogadro(NA) de átomos en su interior (NA= (6,022 141 79 ± 3 · 10⁻⁷) · 10²³)

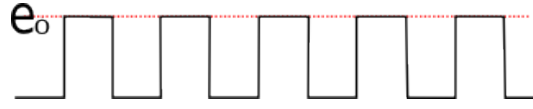


Figura 3.2: Representación de los potenciales para la cadena periódica

numérico esto no es del todo cierto, como se mostrará al evaluar la información obtenida en la sección (3.3.2).

Gracias a las condiciones periódicas, el Hamiltoniano queda definido de la siguiente manera

$$H_{nm} = \begin{cases} e_n & \text{Si } n = m \\ t_0 & \text{Si } m + 1 = n \text{ y } n < N \\ t_0 & \text{Si } m - 1 = n \text{ y } n > 1 \\ t_0 & \text{Si } m = N \text{ y } n = 1 \\ t_0 & \text{Si } m = 1 \text{ y } n = N \\ 0 & \text{cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (3.33)$$

de esta forma se asegura que se cumple la condición (3.32), quedando la matriz Hamiltoniana como sigue

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{pmatrix} e_1 & t_0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t_0 \\ t_0 & e_2 & t_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & t_0 & e_3 & t_0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & t_0 & e_n & t_0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \\ t_0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & t_0 & e_N \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

Se puede apreciar que la matriz $\hat{\mathcal{H}}$ de la cadena infinita es muy similar a la de la cadena finita, con la diferencia en los valores de H_{1N} y H_{N1} que van a representar a las condiciones de frontera. Además, de acuerdo al potencial de los átomos (propiedad asociada a la *energía de sitio*) vamos a estudiar dos tipos de cadenas, en cada una de estas se consideran la versión finita y la infinita.

• La Cadena Periódica

La cadena periódica también es conocida como *cadena homonuclear* debido a que está compuesta por un sólo tipo de átomo, esto implica en nuestro modelo que cada átomo tiene la misma energía de sitio e_0 (ver figura 3.2), con lo cual definimos en el Hamiltoniano

$$H_{nn} = e_0 \quad ; \text{ para } n = 1, 2, \dots, N \quad (3.35)$$

Para el análisis de la cadena periódica se han calculado las TDOS de una serie de cadena finitas e infinitas de 50,100,250,500,1000,2000 y 4000 átomos de longitud utilizando la diagonalización así como el método de la recursión. Para ello se consideraron los parámetros del cuadro 3.1,

Cuadro 3.1: Parámetros utilizados en el cálculo de la TDOS de la *cadena periódica*.

Parámetro	Valor
Energía de Sitio (e_0)	0.00
Hopping (t_0)	1.00
Distancia entre 1ros Vecinos (d_0)	1.00
Factor de acolchamiento (ξ)	0.02
Energía Mínima (E_{min})	-4.00
Energía Máxima (E_{max})	4.00
Paso de Energía (ΔE)	0.01

Cuadro 3.2: Número de coeficientes utilizados en el cálculo de la TDOS de las cadenas periódicas, obtenidas de forma pragmática.

Tamaño	50	100	250	500	1000	2000	4000
Num.Coeffs	30	60	120	150	200	200	200

hay que indicar que estos valores están normalizados a los valores referenciales de $t_0 = 1eV$ y $d_0 = 1a.u.$. Asimismo se ha considerado por simplicidad que $e_0 = 0$.

Cadena Infinita : Primero analicemos los resultados de la cadena infinita, los cuales pueden apreciarse en la gráfica 3.3 la cual solamente muestra los resultados de las cuatro cadenas más pequeñas (50,100,250 y 500), las demás no se incluyeron por ser prácticamente idénticas en su TDOS. En la gráfica se muestra en color azul (parte superior) los resultados obtenidos por diagonalización, mientras que en verde (parte inferior) se encuentran las obtenidas por recursión. Hay que indicar que a pesar que se utilizan siete tamaños distintos de celda periódica (la utilizada para replicar la cadena infinita), todas estas presentan condiciones periódicas, lo cual implicaría que la TDOS en cada caso tendría que ser exactamente igual haciendo innecesario tanto cálculo, sin embargo se observa todo lo contrario. Debemos recordar que el número de soluciones obtenidos numéricamente (autoenergías) se corresponde al orden del Hamiltoniano utilizado, esta es la razón por la cual las cadenas infinitas con celda periódica más pequeña tienen un menor número de energías que graficar, sin embargo estas energías se perfilan igual para todos los casos, convirtiendo esto en un problema de resolución, siendo recomendable por ello una celda periódica lo suficientemente grande para que el perfil de la TDOS defina todas sus características ya conocidas.

El mismo fenómeno se puede apreciar en el caso de la recursión, lo cual confirma la dependencia de la resolución con el tamaño de la celda periódica. Lo importante de todo esto es que el perfil de la TDOS obtenida por cualquiera de los dos métodos es **muy similar**, presentando diferencias debido principalmente a las aproximaciones del método, así como al número de coeficientes utilizados de acuerdo al cuadro 3.2, los cuales son altos debido al pequeño valor de ξ .

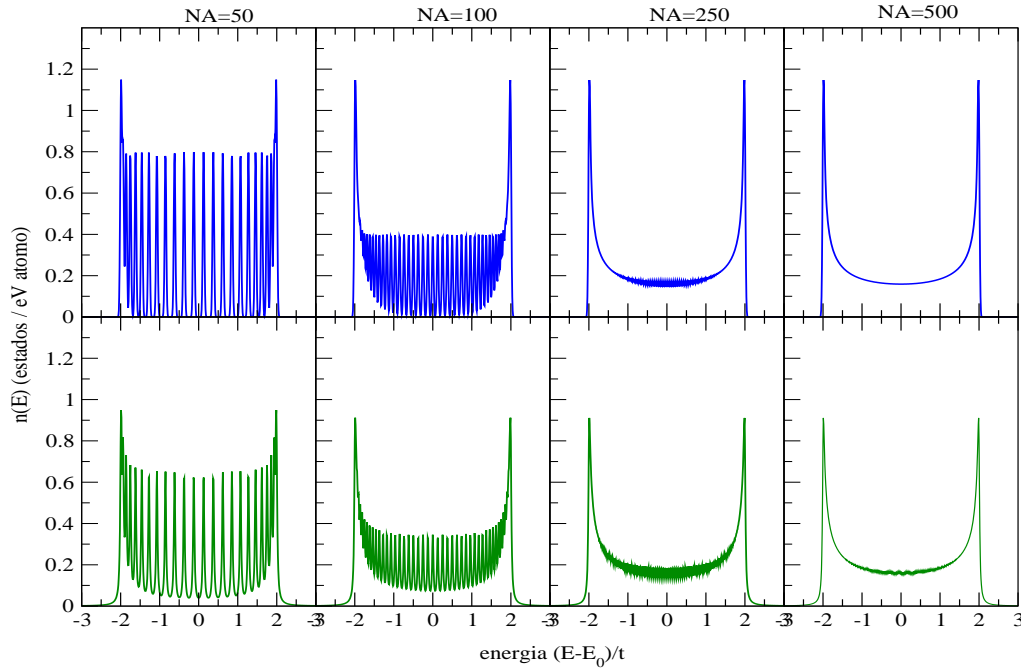


Figura 3.3: TDOS para cadenas periódicas infinitas de diferente tamaño (50, 100, 200 y 500 átomos). En la parte superior las TDOS obtenidas por diagonalización (azul) y en la inferior por recursión (verde).

Para un valor mayor el número de coeficientes necesarios se reduce; lo interesante es que, como se esperaba, se conserva el grueso de las características de la TDOS hallada por diagonalización. Aunque para este caso no es necesario, también podemos utilizar los terminadores ya indicados en la parte teórica (en la sección 3.2.2) cuyos resultados para la cadena de 100 átomos¹⁷ se encuentran en la figura 3.5; como se puede apreciar en este caso algunos terminadores “deforman” la TDOS pero aún así el perfil es lo suficientemente claro para determinar cuales son propias del sistema y cuales de la aproximación (fantasmas). Para terminar con la cadena infinita podemos ver la primera hilera de la figura 3.6 donde se aprecian las LDOS de los átomos en las posiciones 1, 2, 250 y 500, se observa que no hay diferencias entre estas, lo cual nos confirma que interiormente cada átomo (incluso los de los extremos de la celda periódica) perciben el mismo entorno a su alrededor gracias a las condiciones de periodicidad.

Cadena Finita : En el caso de la cadena finita (cuyas TDOS podemos apreciar en la figura 3.4) las diferencias que se observan entre los diversos tamaños ya no son problemas de resolución al mapear la TDOS; sino que son diferencias inherentes al propio tamaño, donde vemos que mientras más pequeña la cadena, más discreta es su solución y viceversa. Es interesante acotar que de todas maneras las cadenas más pequeñas presentan una tendencia a formar TDOS similares a las

¹⁷Se escogió esta cadena por tener las suficientes variaciones como para verse afectada por los terminadores, en estos sistemas mientras más grandes menos afectan los terminadores a los resultados.

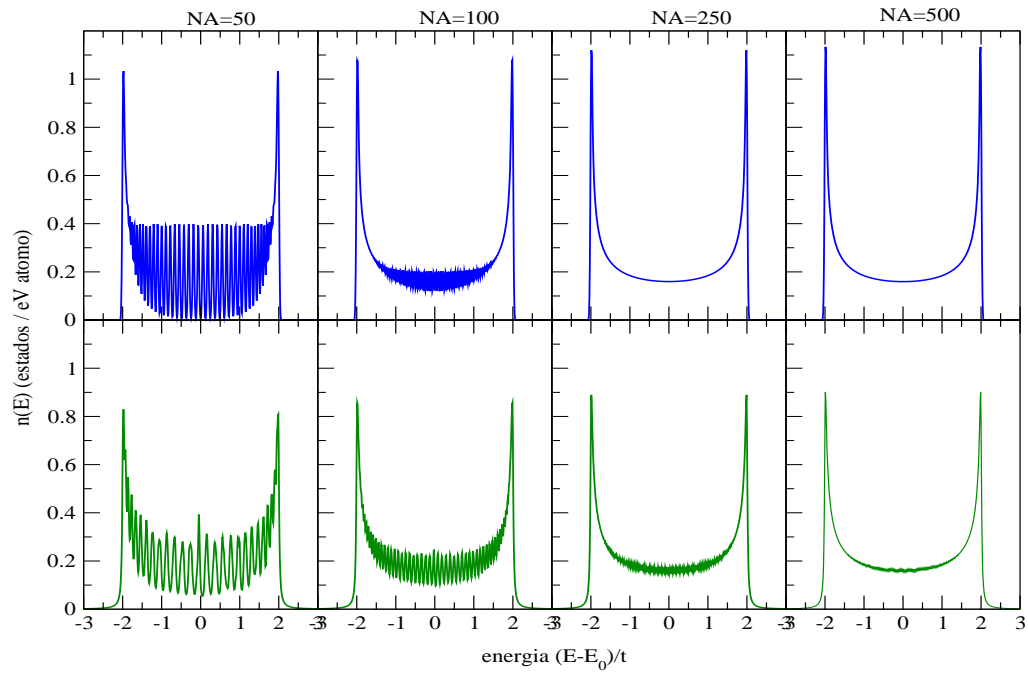


Figura 3.4: TDOS para cadenas periódicas finitas de diferente tamaño (50, 100, 200 y 500 átomos). En la parte superior las TDOS obtenidas por diagonalización (azul) y en la inferior por recursión (verde).

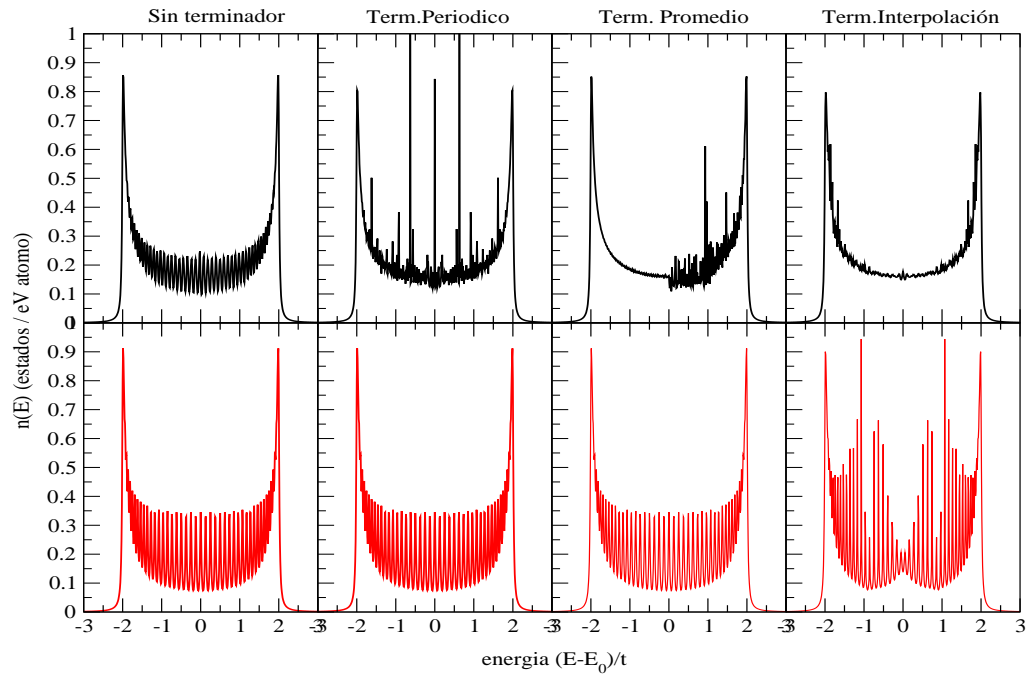


Figura 3.5: Terminadores aplicados al cálculo de la cadena de 100 átomos, en la parte superior (negro) la cadena periódica infinita y en la inferior (rojo) la cadena finita

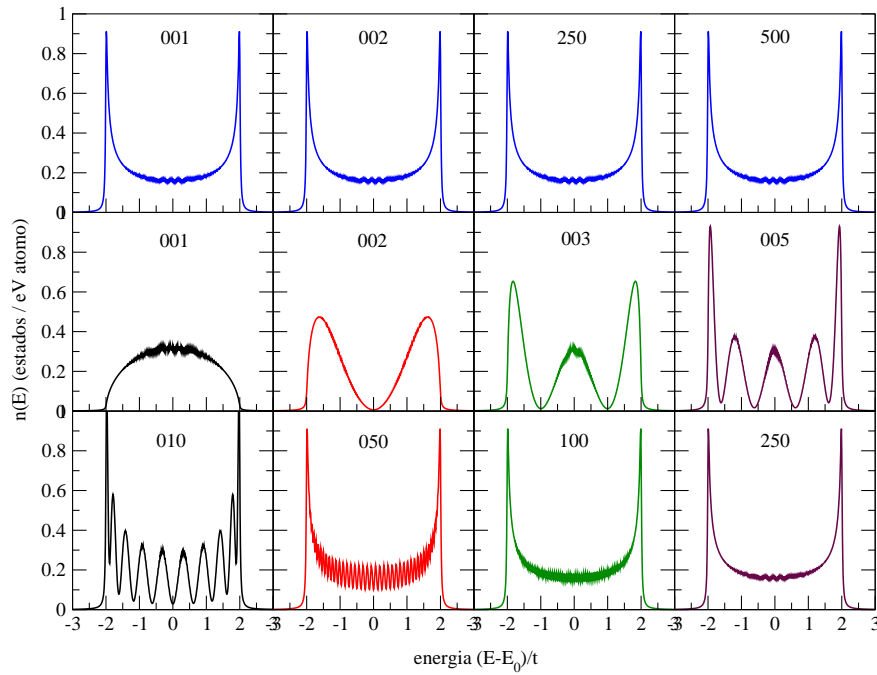


Figura 3.6: Densidades de estado locales en diversas posiciones, la primera fila corresponden a la cadena periódica infinita de 500 átomos, las otras dos a la cadena finita de 500 átomos.

de mayor tamaño (por la simetría de la cadena), además las diferencias entre las soluciones de la diagonalización y las del método de recursión son lo suficientemente pequeñas para no afectar el perfil de la TDOS.

Interesante es el hecho que las TDOS de las cadenas infinitas cuyo tamaño de celda base coincide con el tamaño de la cadena periódica, difiere por poco, siendo estas diferencias consecuencia del borde presente en la cadena finita; esto se puede inferir rápidamente a partir de las LDOS de los átomos a lo largo de la cadena finita (segunda y tercera hilera de la figura 3.6). Aquí observamos que mientras en la cadena infinita todas las LDOS son iguales, en la cadena finita la LDOS de los extremos (posiciones 1 y 500) son muy distintas a la LDOS de las posiciones próximas al central (250 en este caso) la cual si se parece a la LDOS en la cadena infinita. Esto es consecuencia del llamado *efecto de la superficie* en el cual los átomos próximos a los bordes o superficies no perciben un entorno “completo” como lo haría uno que esta dentro del sistema, alterando la participación del átomo en el sistema y por tanto cambiando su LDOS; como prueba de esto podemos apreciar que a medida que nos “introducimos” en la cadena (segunda y tercera hilera de la figura 3.6), la LDOS sigue cambiando tendiendo lentamente hacia la que se encuentra en el interior. Además, en la figura 3.7 podemos ver la progresión de la LDOS desde el borde de la cadena al interior para tres cadenas: de 50 átomos en la primera hilera, de 100 en la segunda y de 250 en la última; como se puede apreciar fuera de las “ondulaciones” presentes en las más pequeñas (problema de ser discreto), el perfil de cada LDOS es similar, esto implica que la influencia del borde es independiente del tamaño de la cadena, por lo cual podemos concluir que

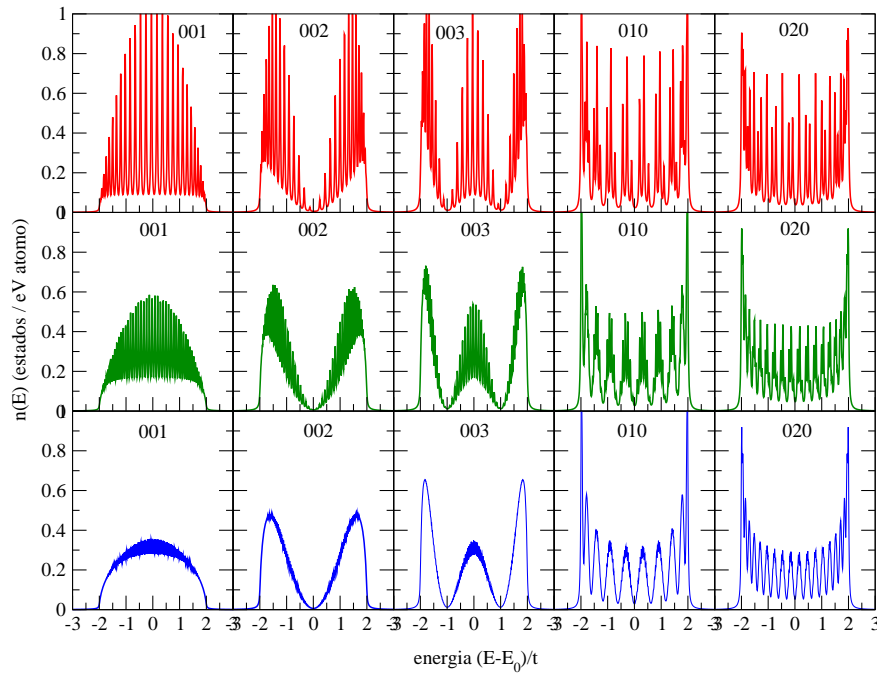


Figura 3.7: LDOS en diversas posiciones para cadenas finitas de diverso tamaño (50,100 y 250)

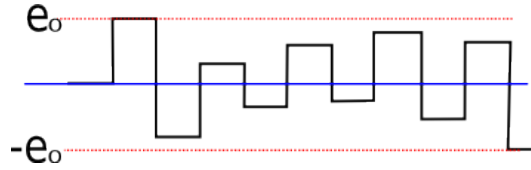


Figura 3.8: Representación de los potenciales de una cadena cuasiperiódica

si se aumenta el número de átomos de la cadena, el número de átomos con LDOS afectada por el borde seguirá siendo el mismo, por tanto será el número de los átomos con LDOS no afectada la que deberá incrementar, aumentando con ello su influencia total sobre la TDOS, de tal manera que con un tamaño lo suficientemente grande la influencia de la superficie pasará desapercibida, esta es la razón por la cual se puede considerar un sólido macroscópico como si fuera un sistema infinito.

• La Cadena Cuasiperiódica

A esta cadena se le conoce también con el nombre de *cadena aperiódica* ó *modelo de Harper*[31]; a diferencia de la cadena periódica no utiliza un valor constante para la energía de sitio de los átomos, por el contrario utiliza una función periódica como se aprecia en la figura 3.8; entonces definimos la energía de sitio con la expresión

$$e_n = e_0 \cos(2\pi n\tau)$$

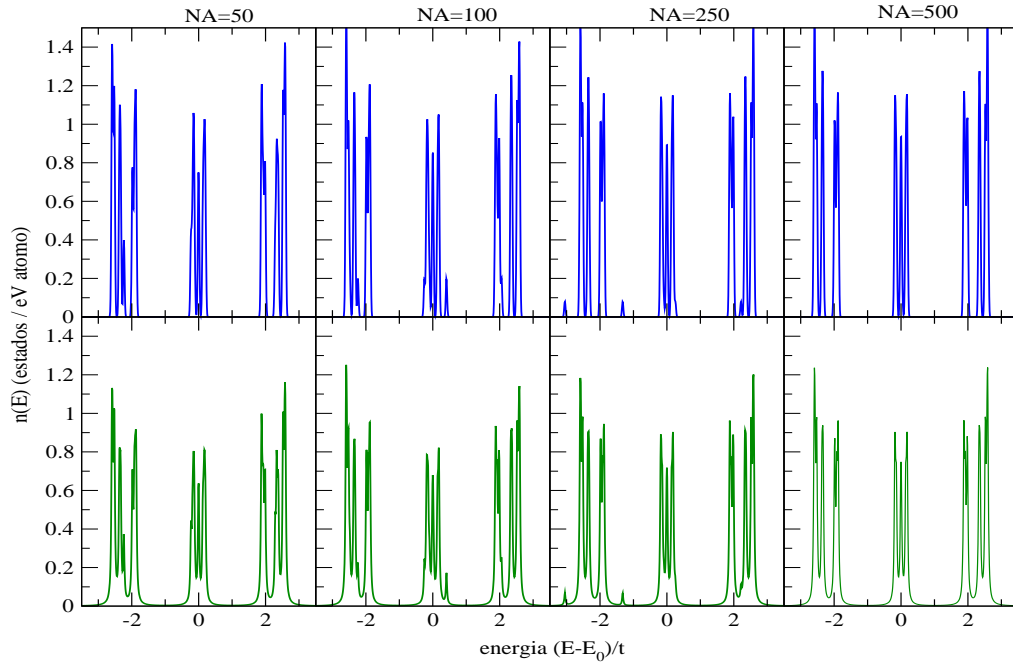


Figura 3.9: TDOS para cadenas cuasiperiódicas infinitas de diferente tamaño (50, 100, 200 y 500 átomos). En la parte superior las TDOS obtenidas por diagonalización (azul) y en la inferior por recursión (verde).

donde e_0 es una energía referencial que delimita las energía de sitio entre $-e_0$ y e_0 , obviamente esta debe ser diferente de 0; n es la posición dentro de la cadena y va desde 1 a N , por último y más importante τ es un factor aproximante cuasiperiódico que puede ser

$$\tau = 1, \frac{2}{1}, \frac{3}{2}, \dots, \frac{F(j+1)}{F(j)} \quad \text{para } i = 1, 2, 3, \dots$$

donde $F(j)$ es el valor en la j -ésima posición de la *secuencia de Fibonacci*[32], a medida que j es mayor τ tiende al valor de la *divina proporción* (el número áureo)¹⁸

$$\tau_{aureo} = \frac{\sqrt{5} + 1}{2}$$

Para el caso de estudio se tomaron como parámetros, los mismos que en la cadena periódica (cuadro 3.1) agregándose el valor del factor Fibonacci $\tau = \tau_{aureo}$ y debido a la expresión de la energía de sitio se ha tomado $e_0 = 1$. Luego se construyeron las cadenas con las mismas

¹⁸también llamado número de oro, número áureo, etc.; tiene el valor aproximado de 1.618033988..., se le encuentra a lo largo de la historia como referencia numérica de la estética (*belleza matemática*) confiriéndole un carácter místico a aquello que lo contenga (ejem. el hombre de Vitruvio tiene diversas referencia áureas, por ello se le llama el hombre perfecto); también se le puede encontrar en la naturaleza, la geometría, la música, los fractales, etc.

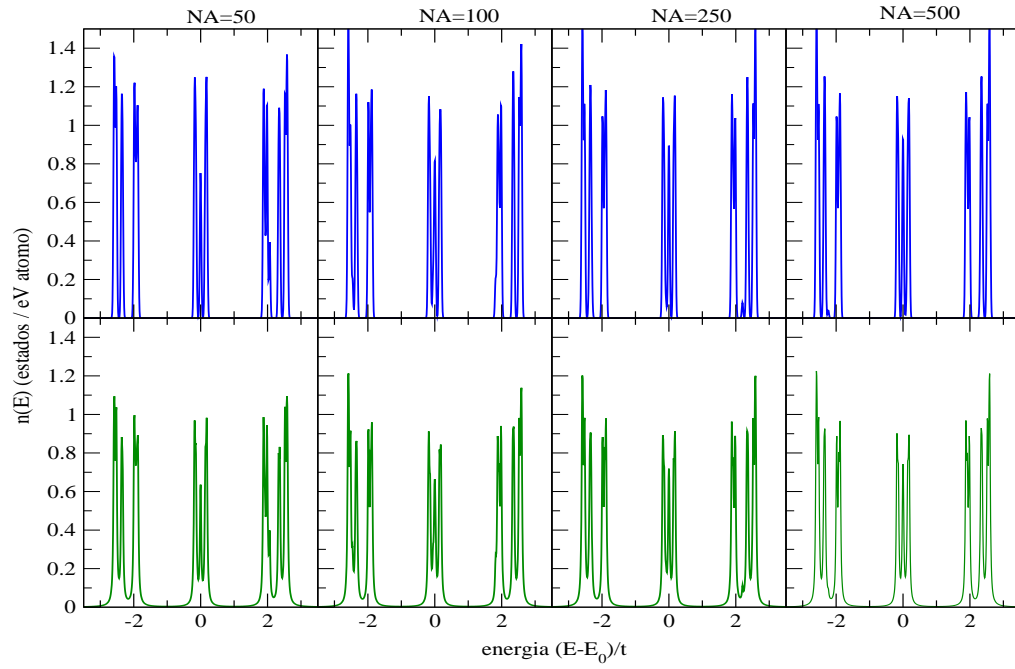


Figura 3.10: TDOS para cadenas cuasiperiódicas finitas de diferente tamaño (50, 100, 200 y 500 átomos). En la parte superior las TDOS obtenidas por diagonalización (azul) y en la inferior por recursión (verde).

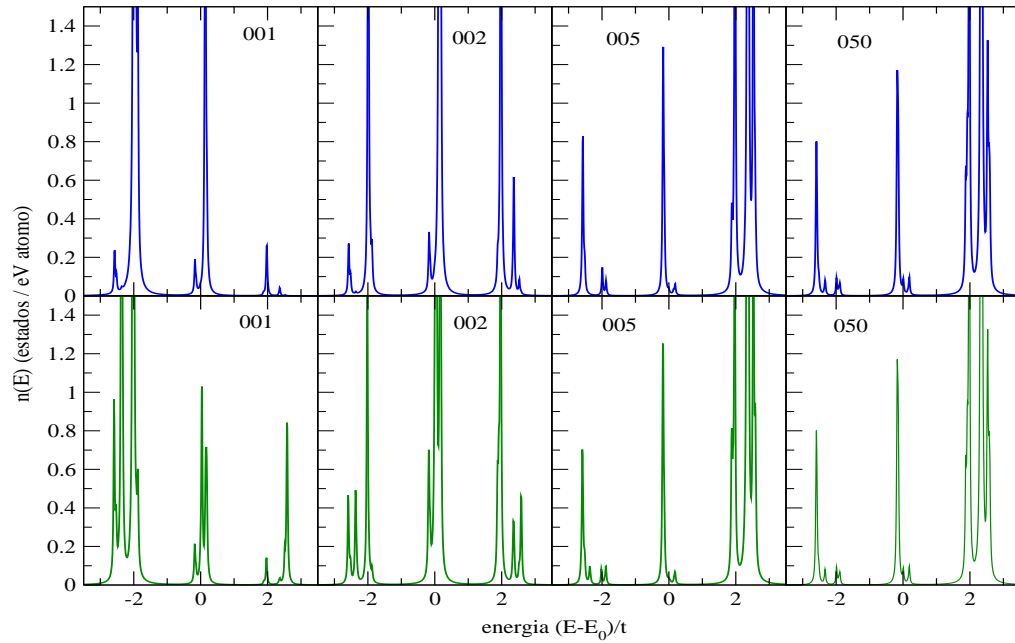


Figura 3.11: LDOS de la cadena cuasiperiódica para las posiciones 1,2,5 y 50, en azul LDOS de la cadena infinita y en verde de la cadena finita.

dimensiones que en la cadena periódica. En la figura 3.9 que muestra la TDOS de la cadena cuasiperiódica infinita calculada por diagonalización y recursión, así como la figura 3.10 nos muestra la de las cadena cuasiperiódicas finitas. Podemos observar que las TDOS son muy similares en todos los casos a diferencia de lo que se observaba en la cadena periódica, donde aunque compartían perfil el tamaño afectaba en la limpieza de la curva cosa que no se aprecia en este caso. Todo lo anterior, suponemos que se debe a la *naturaleza fractálica* del sistema, permitiendo que incluso en sistemas pequeños se encuentre completamente perfilada la TDOS, la cual por cierto también muestra un comportamiento fractal, al no ser de objetivo de esta parte del trabajo no se ha profundizado en esta cuestión, para mas detalles puede ver la referencia [33]. Pero lo importante aquí es la conformidad que hay en los resultados obtenidos por recursión, los cuales se corresponden nuevamente con los obtenidos por diagonalización.

Analizando las LDOS en los casos finitos e infinitos (ver figura 3.11) se observa que hay discrepancias en los bordes del sistema como habría de esperarse, pero estas no son significativas, convergiendo ambas con mayor rapidez que en el caso periódico, lo cual podría explicar porque incluso entre cadenas finitas e infinitas sus TDOS prácticamente coinciden.

3.3.3. Sistemas con más Dimensiones

En esta sección nos dedicamos a estudiar brevemente dos mallas (como una ampliación de la cadena periódica finita), una cuadrada (esto es en dos dimensiones espaciales) y otra cúbica (representando a la red cúbica simple *sc*); al igual que en el caso unidimensional se hará una rápida comparación con la TDOS obtenida por diagonalización, además de mostrarse algunas densidades de estado locales en la superficie.

- **Malla Cuadrada**

Primero definimos nuestra malla cuadrada sobre un plano XY donde el sistema se define por dos vectores base de la forma

$$\underline{R}(X_i, Y_j) = aX_i\hat{x} + aY_j\hat{y}$$

Cuadro 3.3: Parámetros utilizados en el cálculo de la TDOS de la malla cuadrada.

Parámetro	Valor
Energía de Sitio (e_0/t_0)	0.00
Hopping (t_0)	1.00 eV
Distancia entre 1ros Vecinos (d_0)	1.00
Factor de acolchamiento (ξ)	0.05
Energía Mínima (E_{min})	-6.00
Energía Máxima (E_{max})	6.00
Paso de Energía (ΔE)	0.01

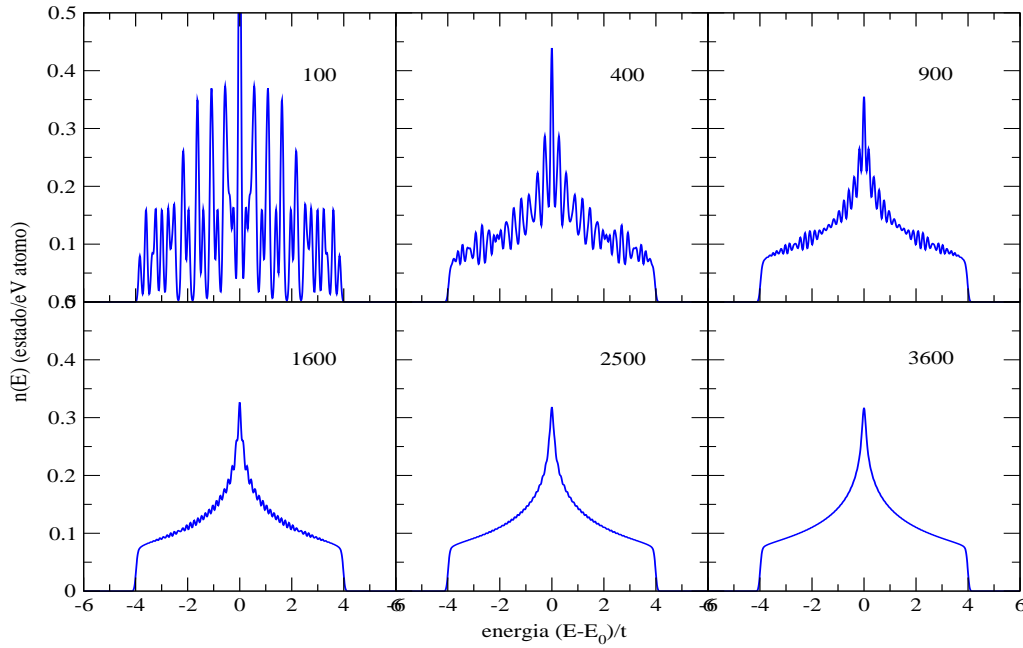


Figura 3.12: TDOS calculadas para mallas cuadradas utilizando diagonalización.

donde X_i y Y_j son las variables que corren a lo largo y ancho de la malla cuadrada, de tal manera que el número de átomos del sistema está dado por la expresión $N = (n + 1)(m + 1)$ donde n es el número de celdas cuadradas a lo largo del eje \hat{x} y m lo es a lo largo del eje \hat{y} (de ahí se desprende que i corre de 0 a n y j corre de 0 a m). Asimismo, debemos especificar el tamaño de la celda $a = d_0$. De esta manera podemos deducir que para el caso general¹⁹ el átomo va a tener cuatro primeros vecinos, uno a cada lado a lo largo de cada eje cartesiano.

Para el estudio se prepararon siete mallas cuadradas de 100, 400, 900, 1600, 2500, 3600 y 4900 átomos, a los cuales se les calculó la TDOS utilizando los parámetros indicados en el cuadro 3.3. Los resultados se pueden observar en la figura 3.12 para el caso de la diagonalización, y en la figura 3.13 para el caso de la recursión. Se puede observar que ambos métodos nos dan resultados similares para todos los casos, confirmando la fiabilidad del método; al igual que en la cadena el tamaño del sistema influye en la claridad del perfil de la TDOS, para los sistemas pequeños prevalecen los valores discretos y en los grandes las bandas; observese que al igual que la cadena a pesar del tamaño el perfil es similar en todos los casos.

Al igual que en la cadena periódica, el uso de los terminadores no favorece al perfilado de la TDOS como se puede ver en la figura 3.14. Nuevamente esto sucede porque afecta a la simetría del sistema que de alguna forma favorece al buen perfilado de la TDOS cuando el cálculo se realiza sin el terminador.

En el caso de la LDOS podemos observar que al igual que en la cadena finita, el borde

¹⁹vamos a llamar *caso general* cuando el átomo en cuestión no se encuentra en los bordes o superficies de la malla considerada, de tal manera que no le falten vecinos a su alrededor.

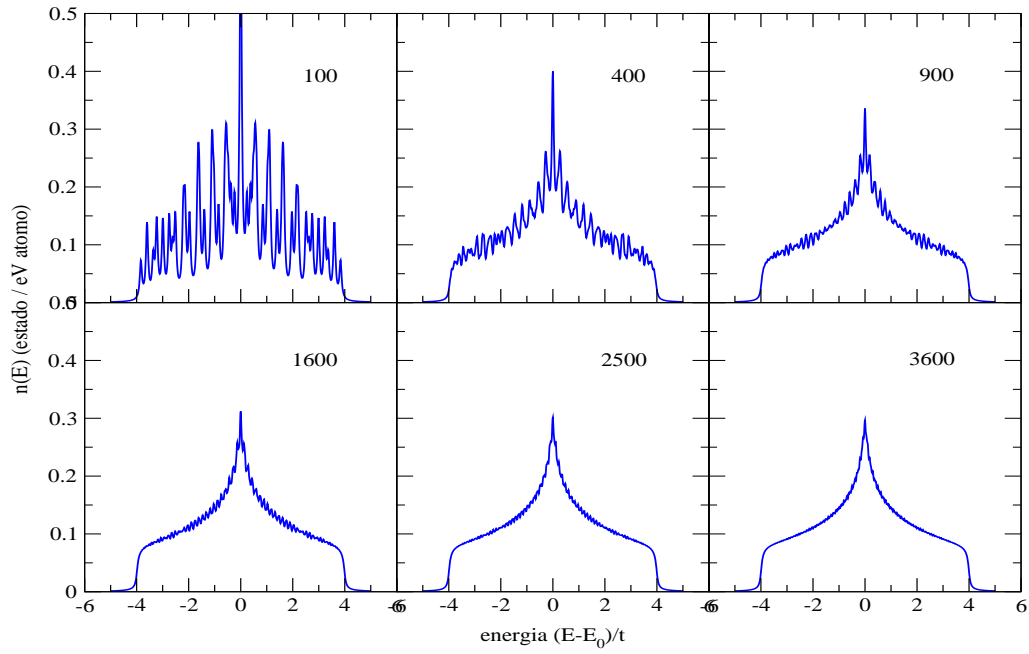


Figura 3.13: TDOS calculadas para mallas cuadradas utilizando la recursión.

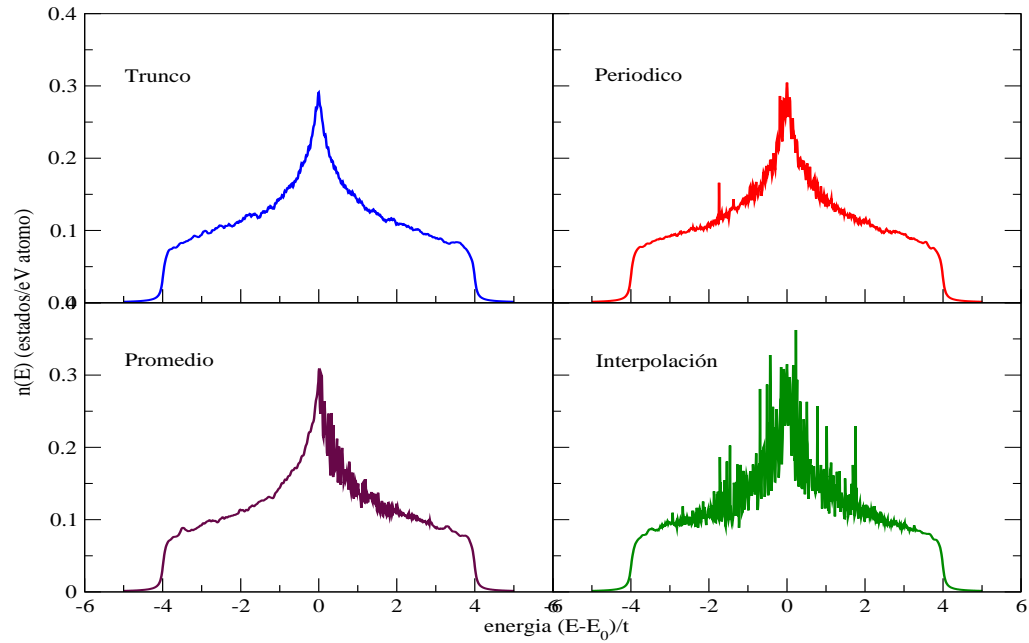


Figura 3.14: Terminadores aplicados al sistema de 4900 átomos, se puede notar que su aplicación no favorece al resultado correcto.

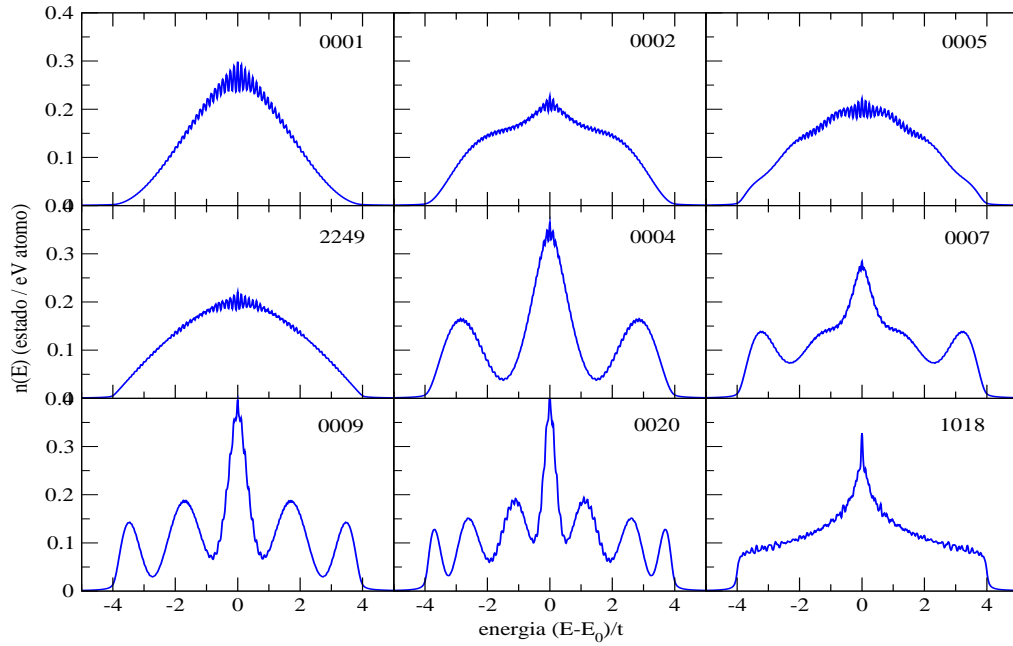


Figura 3.15: Densidades de estados locales en diversas posiciones de la malla cuadrada de 4900 átomos.

afecta la participación de los átomos en su proximidad. Como se puede ver en la figura 3.15 la LDOS de la esquina (posición 1) tiene pocos cambios a medida que corre a lo largo del borde (posiciones 2 y 5) hasta que pierde la influencia del borde perpendicular (como en la posición 2249). Si corremos a lo largo de la diagonal (posiciones 1, 4, 9 y 20) se observa como la LDOS va cambiando fuertemente hacia una LDOS en el interior (muy parecida a la TDOS, como el de la posición 1018 que se encuentra ubicado en el centro de la malla).

• Malla Cúbica

Al igual que la malla cuadrada, nuestra **malla cúbica** es finita y la podemos representar como un conjunto de celdas cúbicas (*sc*) apiladas a lo largo de los tres ejes cartesianos de tal manera que el tamaño del sistema está dado por

$$N = (n + 1)(m + 1)(l + 1)$$

donde n, m y l son el número de celdas *sc* a lo largo de los ejes \hat{x}, \hat{y} y \hat{z} . Asimismo, al igual que los casos anteriores el tamaño de la celda se corresponde con la distancia de primeros vecinos d_0 de tal manera que en el caso general se tengan seis átomos como primeros vecinos.

Lamentablemente, y a consecuencia de las *limitaciones de la diagonalización*, el sistema va a ser de pequeñas dimensiones a lo largo de los tres ejes cartesianos (18 para cada caso) lo que generará que el efecto de la superficie sea mayor en el sistema, lo singular es que al estar en 3 dimensiones, este “pequeño” sistema contiene 5832 átomos. Para el estudio se prepararon seis

Cuadro 3.4: Parámetros utilizados en el cálculo de la TDOS de la malla cúbica.

Parámetro	Valor
Energía de Sitio (e_0/t_0)	0.00
Hopping (t_0)	1.00 eV
Distancia entre Iros Vecinos (d_0)	1.00
Factor de acolchamiento (ξ)	0.05
Energía Mínima (E_{min})	-8.00
Energía Máxima (E_{max})	8.00
Paso de Energía (ΔE)	0.01

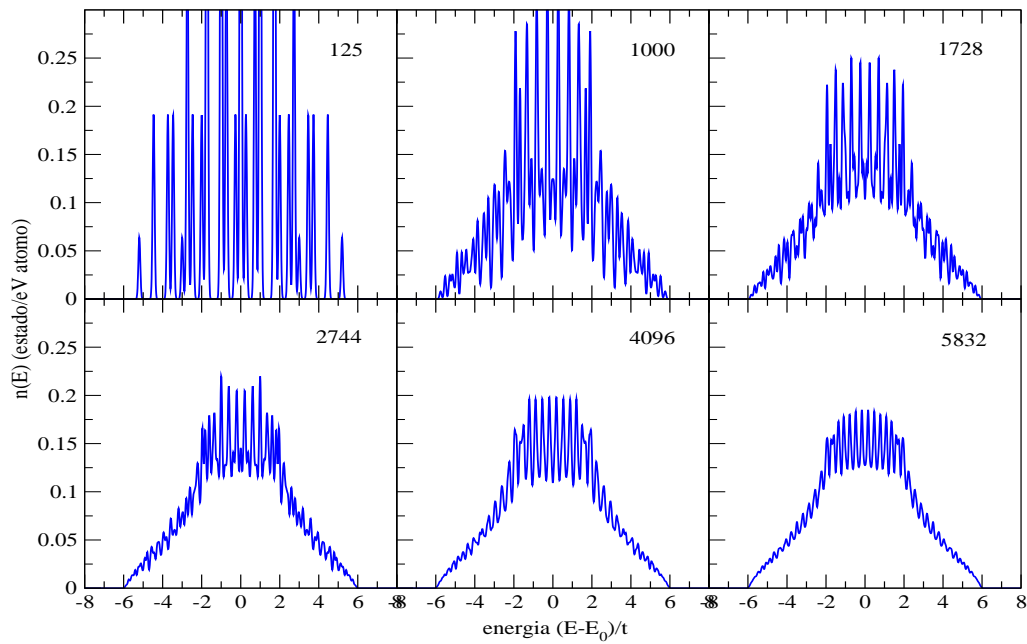


Figura 3.16: TDOS calculadas para las mallas cubicas utilizando diagonalización.

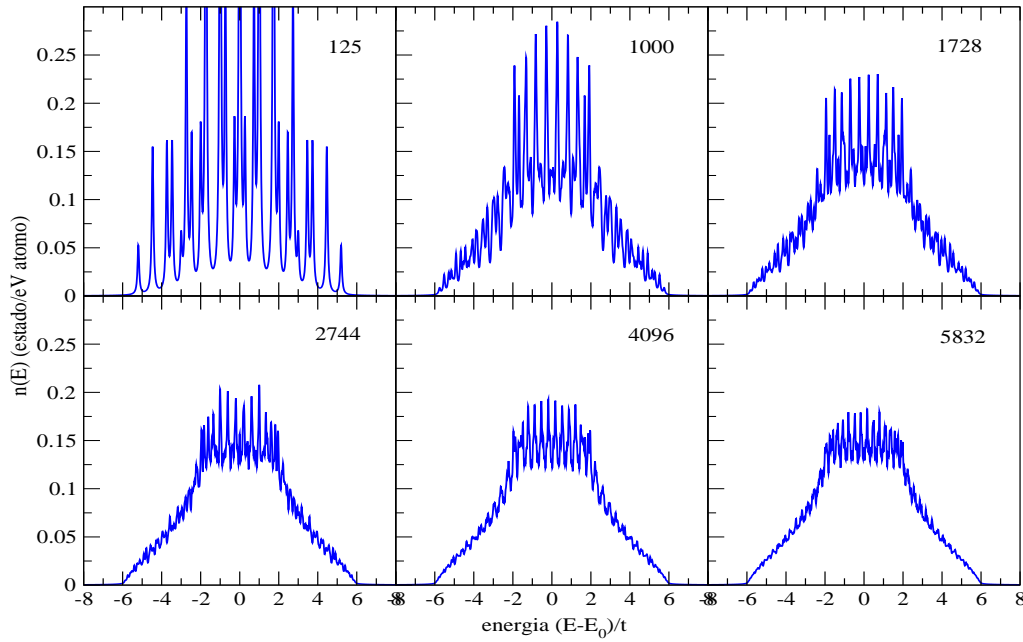


Figura 3.17: TDOS calculadas para las mallas cubicas utilizando la recursión.

mallas cúbicas de 125, 1000, 1728, 2744, 4096 y 5832 átomos, a los cuales se les cálculo la TDOS utilizando los parámetros descritos en el cuadro 3.4

En la figura 3.16 podemos ver las TDOS calculadas por diagonalización y en la figura 3.17 los obtenidos por recursión, se vuelve a observar que las TDOS son similares entre ambas técnicas, lo interesante es que las perturbaciones ocasionadas por la influencia de la superficie son mayores como se esperaba debido al reducido tamaño de las mallas. Asimismo observamos que a diferencia de los otros casos, aquí los terminadores tienen un mejor desempeño a la hora de reducir el efecto del “ruido” de la superficie (como se aprecia en la figura 3.18).

Luego revisamos la LDOS de los átomos en distintas posiciones del sistema al igual que lo hicimos en los casos anteriores. Como podemos apreciar en la figura 3.19 no se aprecia cambio significativo a lo largo de la arista (posiciones 1, 2 y 9) debido principalmente a que las superficies colindantes en los otros dos ejes son más significativas, es por ello que al tomar la diagonal del plano XY cerca de la esquina (posiciones 1, 5 y 21) sólo apreciamos una ligera deformación que pretende llegar a lo que se ve en la posición 8 que se encuentra en la diagonal del cubo (posiciones 1, 8 y 39) donde vemos claramente como la LDOS va cambiando para acercarse a la LDOS del interior (que debería ser similar a la de la posición 2053 que se encuentra prácticamente en el centro del sistema, sin embargo debido a que el sistema es muy pequeño no se logra eliminar la influencia de la superficie ni siquiera en esta posición central).

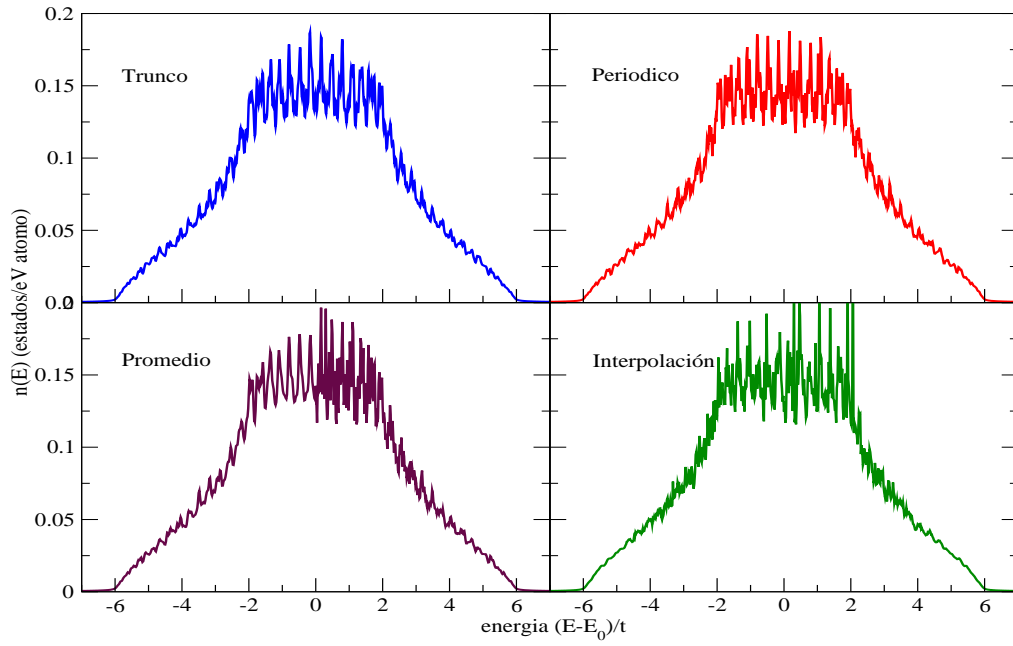


Figura 3.18: Terminadores aplicados al sistema cúbico de 5832 átomos.

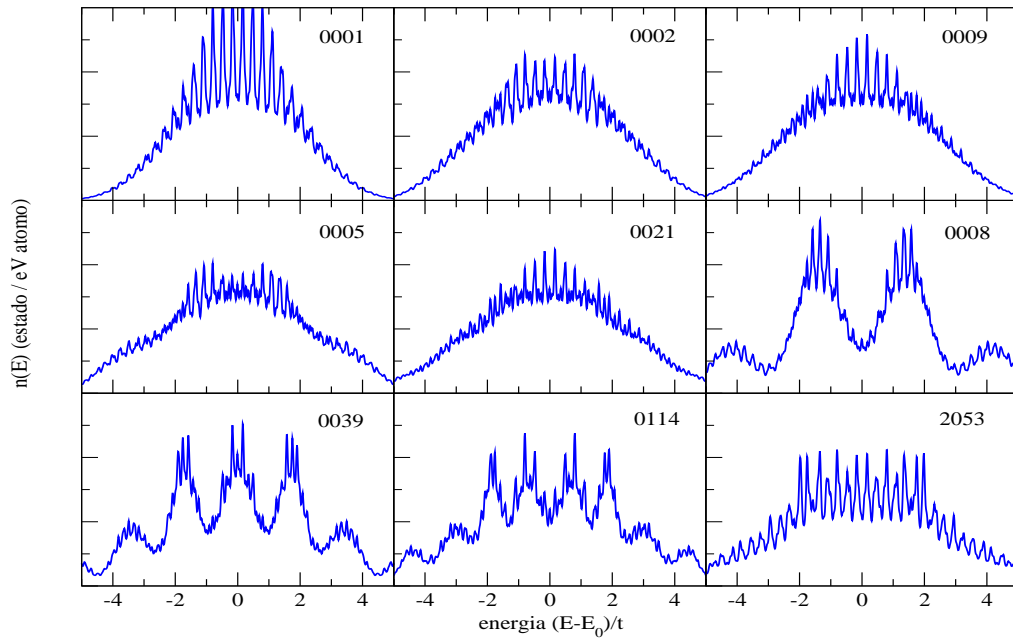


Figura 3.19: Densidades de estados locales en diversas posiciones de la malla cúbica de 5832 átomos.

3.3.4. Consideraciones Finales del Capítulo

Como se ha podido apreciar la aplicación del método de recursión en el cálculo de la TDOS de estos sistemas ha confirmado que la formulación teórica de la recursión es valida al obtenerse resultados muy similares a los de la diagonalización.

Asimismo, se ha confirmado que la implementación del método es correcta y confiable siempre que se tenga en cuenta las consideraciones ya mencionadas, como la de buscar los parámetros más favorables para la recursión, esto se hace de forma pragmática probándolos con el ket inicial aleatorio, para una vez obtenidos dichos parámetros, poder calcular la TDOS y las LDOS con el ket local. Hay que acotar que es en este proceso que se verifica si se requiere o no el uso de algún terminador.

Estos cálculos hechos con el criterio del ket inicial localizado nos devuelve información que nos permiten entender como contribuyen los átomos del sistema cuando no se encuentran en el caso general, como en este ejemplo para observar el comportamiento de los átomos en los bordes y superficies, pero también es válido para el estudio de interfaces, vacancias, dislocaciones, etc.

Capítulo 4

Aplicación en Sistemas Complejos: Estudio de las Nanopartículas de Cobre

Comprobada la validez del método de recursión, así como de la efectividad, eficiencia y eficacia de la implementación realizada (teniendo en consideración que su código aún no ha sido optimizado); es que ahora podemos aplicar estas herramientas para el estudio de un sistema que podemos llamar más complejo, simplemente porque no presenta simetrías tan claras en su estructura espacial como en los casos ya estudiados, ni una distribución tan ordenada.

Este capítulo no se centra sobre el método de recursión y su implementación, sino por el contrario se encarga de mostrarlo como una herramienta útil en el conjunto que llamamos *investigación de materia condensada*. En esta ocasión se mostrará un estudio que se realizó con nanopartículas¹ de cobre para determinar, en relación a la TDOS, cuando se pierde el llamado *carácter de nanopartícula*.

4.1. Hablando de Nanopartículas

Gracias al asentamiento y afianzamiento de la mecánica cuántica, de la teoría del estado sólido y del gran desarrollo de los métodos experimentales, nos encontramos en la actualidad en un momento en el cual somos capaces de estudiar confiablemente el comportamiento de sistemas sumamente pequeños; los cuales tienen un gran potencial para nuestra sociedad, una sociedad que aunque saturada de tecnología que aún no termina de comprender no ha dudado en caminar por el sendero de la **nanotecnología**.

Podríamos decir que la *nanotecnología* es una nueva rama de la ciencia y la ingeniería que implica el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras, nanopartículas o nanomateriales[34], sabemos por su nombre que estas nanoestructuras o nanomateriales son sistemas físicos muy pequeños en el orden de unos pocos cientos de nanómetros, lo cual requiere de los teóricos la capacidad de estudiar comportamientos de estos pocos cientos a cientos de miles de átomos y de los experimentalistas la posibilidad de manipular átomos a tan pequeña escala con precisiones sin precedentes. Estos sistemas son interesantes desde el punto de vista físico por presentar

¹O *clusters* como también se les llama debido a su nombre anglosajón.

propiedades poco convencionales, tan posiblemente distintas a las del mismo material en escala macroscópica que podrían ser incluso opuestas a esta [35, 36], abriendo un espectro de posibilidades infinitas, tomando en consideración las combinaciones de estas[34]. Esas variaciones se pueden explicar por la influencia de la superficie, las vacancias, las dislocaciones, entre otras, la cual es mucho más marcada en las nanopartículas pequeñas que en sus correspondientes contrapartes sólidas.

Esto es importante por las potenciales aplicaciones que tiene, por ejemplo podríamos citar el desarrollo de computadoras con mucho mayor poder de cálculo, ya es conocido que se ha llegado al tope de la tecnología de impresión de microcircuitos basados en silicio, y muy pronto se llegará al tope de los basados en cobre; dificultando grandemente el desarrollo y fabricación de microprocesadores. Es por ello que la posibilidad de imprimir circuitos de escala nanométrica generaría un nuevo *boom* en miniaturización de equipos electrónicos, además del incremento de potencia requerida. Otra aplicación potencial está en la medicina, como los biosensores los cuales podrían actuar como reguladores de medicamentos a nivel molecular permitiendo que estas ataquen en los lugares y momentos adecuados; los nanorobots que podrían reparar daños internos así como remover toxinas químicas del organismo. Esta aplicación no esta exenta de riesgos por eso se están definiendo protocolos y políticas que las regulen y así asegurar su buena aplicación, pero esto es “harina de otro costal” pero los interesados pueden revisar la referencia [37] para más información.

En este estudio nos vamos a centrar en nanopartículas de cobre (clusters de cobre a partir de aquí) por ser consideradas prometedoras para aplicaciones en óptica, magneto-electrónica (discos magnéticos) y como sistemas catalíticos [35, 36, 38, 39]. Hay que notar que en estos *clusters* metálicos las fuerzas interatómicas no son simples, ya que diversos efectos de muchos cuerpos son importantes en -por ejemplo- la cohesión metálica. Los enlaces en los clusters metálicos pueden variar desde muy moderada (0.5 eV/at.) a muy intensas (3 eV/at.)[40]. Esto se puede deber a su naturaleza de nanopartícula, razón por la cual es interesante determinar hasta que punto se conservan estas propiedades y cuando se da la transición hacia el comportamiento de un sólido metálico simple.

4.2. Acerca del Estudio

Para este estudio vamos a considerar un conjunto de clusters de cobre de diversos tamaños y vamos a evaluar sus TDOS para determinar a partir de que punto aparecen las características del solido de cobre, para ello los compararemos con una muestra bastante grande de tal manera que cumpla el papel de sistema macroscópico. Posteriormente se analizaron las LDOS de los diversos átomos dentro de los clusters y así poder determinar la influencia de la superficie, con la finalidad de comprender esta transición.

4.2.1. Preparación de las muestras

Para el estudio se consideraron un conjunto de 17 clusters de cobre de diferentes tamaños (desde 19 hasta 8586 átomos) de acuerdo al cuadro 4.1, donde las posiciones espaciales atómicas

(R) fueron obtenida por relajamiento térmico empleando el método de **Dinámica Molecular** con un campo de fuerzas derivadas del potencial para el cobre propuesto por Johnson [41] y basado en el método conocido como *embedded atom method* (EAM) ó método de átomo insertado, dichas posiciones espaciales son correspondientes a la situación de mínima energía total.

Dinámica Molecular 101

Las posiciones atómicas de equilibrio fueron determinadas empleando el método de Dinámica Molecular², el cual se esbozará sólo brevemente ya que escapa del contexto del presente trabajo. En pocas palabras el método EAM aproxima la energía total del sistema como la suma de la interacción par de los iones y la energía de inserción, que es la energía necesaria para insertar un átomo en la densidad electrónica local debido a los demás átomos (apantallamiento); este método fue propuesto inicialmente por Daw y Baskes [42], pero para la preparación de los clusters se utilizó el potencial multiátomo desarrollado por Johnson[41] para la interacción de los átomos de cobre, donde las funciones par y las densidades electrónicas ya vienen tabuladas. En la primera etapa se hace un corte esférico en una red *fcc* ideal finita, la cual será optimizada llevándolo al equilibrio a altas temperaturas para luego proceder al temple térmico; para calcular la temperatura se usa la expresión

$$T = \frac{2 \langle E_c \rangle}{(3N - 6)k_B} \quad (4.1)$$

donde N es el tamaño del cluster, $\langle E_c \rangle$ es la energía cinética promedio y k_B es la constante de Boltzman; el temple térmico implica anular las velocidades de todos los átomos cada cierto número de pasos de cálculo hasta eliminar la energía cinética; este es un proceso cíclico, donde cada ciclo representa una unidad de tiempo, en dicho ciclo se calculan las nueva posiciones de cada átomo del sistema de acuerdo a sus posiciones, velocidades actuales además de las fuerzas que les afectan, una vez hecho eso se calculan las propiedades necesarias (ejemplo la temperatura), de tal manera que tras un cierto número de pasos el sistema haya decantado en algún estado requerido (el equilibrio a altas temperaturas, el proceso de temple, etc.). Como se aprecia el algoritmo no es muy complejo pero requiere de una gran cantidad de recursos de cálculo según el tamaño del sistema a trabajar. Una vez que se ha realizado el temple sobre un cierto número de muestras se seleccionan las más estables (que presenten una menor energía de cohesión). El lector interesado en una mayor ampliación acerca de esto puede revisar la referencia [43].

Un poco de Geometría

Una vez determinados las posiciones de los átomos que forman los clusters de cobre se procedió a hacer un simple análisis geométrico de ellos, más que nada para fines de identificación de la distancia de primeros vecinos óptima para dichos clusters, así como de algunas posiciones atómicas en la superficie. Como parte del análisis realizado se procedió a determinar las dimensiones de la caja que encerraría a cada cluster, para ello se tomaron las cotas máximas y mínimas

² Hay que acotar que por estar fuera del alcance de esta tesis estos clusters no fueron preparados por el autor; sino que fueron cedidos por el equipo de **Dinámica Molecular** del profesor Justo Rojas, profesor de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

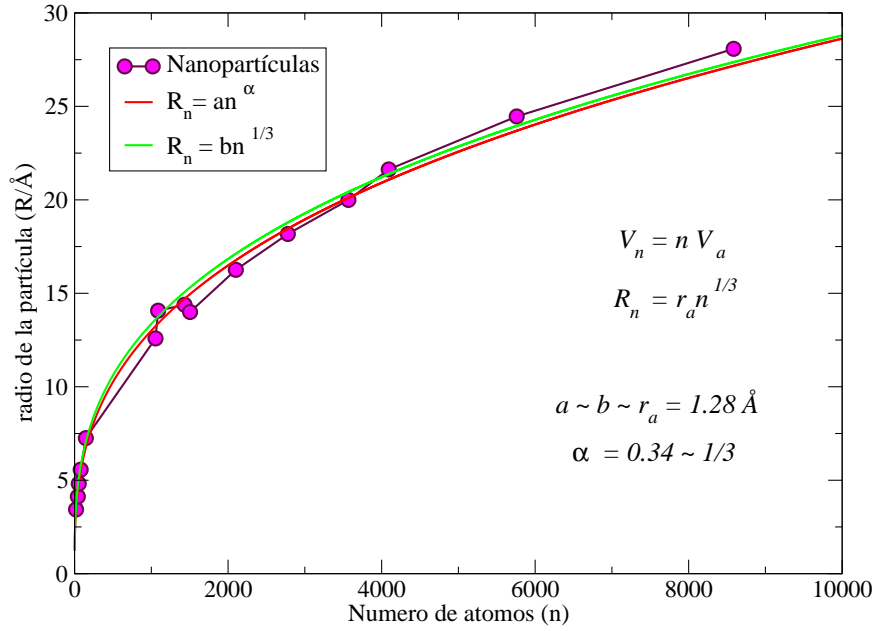


Figura 4.1: Relación entre el radio de los clusters vs. el número de átomos.

a lo largo de cada eje cartesiano. Como resultado se observó que la mayoría de estas cajas presentaban forma cúbica, en aquellas que no lo hacían las diferencias entre las dimensiones en cada eje eran muy pequeñas.

Bajo este escenario se planteó la posibilidad de que estos clusters presenten forma esférica. Con este supuesto se definió un **radio del cluster** (R_n) como la mitad del promedio de las dimensiones de la caja que circunscribe al cluster, al graficar estos valores (ver figura 4.1) se encontró que los clusters presentaban la forma

$$R_n - c = bn^\alpha$$

con el radio del cluster en las ordenadas (R_n) y el número de átomos en el cluster (n) en las abscisas, luego al ajustarse la curva por *mínimos cuadrados* se obtuvieron los valores $\alpha = 0,3444$ y $b = 1,2154$ con $c \rightarrow 0$, con lo que obtenemos la expresión

$$R_n = 1,2154n^{0,3444} \quad (4.2)$$

como se puede apreciar, la potencia de n es próxima a la raíz cúbica, entonces se optó por hacer $\alpha = 1/3$ y al recalcular se obtuvo el valor $b \approx a = 1,35$. Luego se planteó la relación

$$V_n = nV_a$$

donde V_n es el volumen total del cluster y V_a es el volumen de un átomo de cobre al cual consideramos esférico de tal manera que $V_a = \frac{4\pi}{3}r_a^3$ donde r_a es el radio atómico del cobre obteniéndose

$$V_n = \frac{4\pi}{3}r_a^3n. \quad (4.3)$$

Cuadro 4.1: Datos estructurales de los clusters de Cu_n .

Número átomos	Dist. Iros. Vecinos (d_0 Å)	Atomo Central	Centro espacial			Radio aprox. (R_n Å) nanopartícula
			X	Y	Z	
19	2.7391	13	19.135	26.662	25.771	3.4364
43	2.6719	30	25.914	26.003	26.061	4.1248
55	2.7150	36	26.173	26.173	26.173	4.8167
79	2.7967	51	18.952	18.952	18.952	5.5637
147	2.7730	89	10.715	10.643	10.881	7.2521
360	2.6621	126	18.900	17.200	17.300	9.4218
736	2.6728	280	18.950	17.150	17.150	11.6989
1055	2.8014	583	37.000	37.000	37.000	12.5852
1088	2.7876	459	18.308	19.319	18.021	14.4787
1433	2.8013	785	37.000	37.000	37.000	14.3887
1505	2.8019	821	37.000	37.000	37.000	14.3956
2101	2.8029	1141	37.000	37.000	37.000	16.7731
2779	2.8221	1494	37.000	37.000	37.000	18.2459
3568	2.8034	1863	36.900	36.870	36.900	20.2828
4093	2.7993	2183	36.900	37.000	36.900	21.7033
5760	2.8163	3053	37.000	37.000	37.000	24.5033
8586	2.8493	4506	37.000	37.000	37.000	28.1282

Ahora elevamos al cubo la ecuación (4.2) y despejamos el valor de n obteniendo

$$n = \frac{R_n^3}{\alpha^3}$$

factor que introducimos en la ecuación (4.3) con lo cual nos quedamos con la ecuación

$$V_n = \left(\frac{4\pi}{3} \right) \left(\frac{r_a^3}{\alpha^3} \right) R_n^3 \quad (4.4)$$

sabiendo que el radio atómico del cobre a lo largo de la dirección [110] es 1.278 Å cantidad muy próxima a las obtenidas para b y a (1.2154 y 1.35 respectivamente), tenemos que el factor r_a/α tiende a uno confirmándonos que el volumen del cluster presenta forma esférica.

Asimismo se procedió a calcular el centro de masa de cada cluster (ver cuadro 4.1) para calcular un nuevo radio para cada cluster, en la mayoría de los casos la variación entre estos radios es prácticamente nula lo cual garantiza su elección como radio del cluster, ratificando todo el cálculo anterior.

Solo hay que acotar que las diferencias se explican por dos razones: la primera es que algunos clusters no necesariamente hayan llegado a su energía más estable y la otra es que los clusters más pequeños presentan estructuras icosaedricas como se indica en [44], mientras que las más grandes presentan en su interior una estructura FCC (similar al caso sólido).

4.2.2. Definición del Hamiltoniano

Para definir el hamiltoniano observamos que los clusteres en estudio son sistemas homonucleares lo cual nos facilita la definición de la energía del sitio, sin embargo no pasa lo mismo con el *hopping* que representa la interacción entre los átomos del sistema así como de sus orbitales. Además, el cobre con número atómico 29 presenta una configuración electrónica de $[\text{Ar}]4s1\ 3d10$ ($[\text{Ar}]$ representa la configuración de argón) en lugar de como se esperaría $[\text{Ar}]4s2\ 3d9$, esto se debe a que es energéticamente más favorable debido a que el orbital d se encuentra lleno; y ya que los efectos de muchos cuerpos ya fueron considerados en la dinámica molecular para encontrar la distribución atómica de menor energía, entonces podemos escribir el Hamiltoniano electrónico de Cu_n en la base local (orto-normal) de orbitales atómicos $|\underline{\mathbf{R}}\rangle = |\underline{\mathbf{R}}_s\rangle$ con un sólo orbital s por sitio atómico.

Con esto en consideración podemos expresar el Hamiltoniano como

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\underline{\mathbf{R}}} \sum_{\underline{\mathbf{R}}'} |\underline{\mathbf{R}}\rangle H_{\underline{\mathbf{R}}\underline{\mathbf{R}}'} \langle \underline{\mathbf{R}}'| \quad (4.5)$$

donde

$$H_{\underline{\mathbf{R}}\underline{\mathbf{R}}'} = \begin{cases} e_0 & \text{Si } \underline{\mathbf{R}} = \underline{\mathbf{R}}' \\ t_0 & \text{Si } |\underline{\mathbf{R}} - \underline{\mathbf{R}}'| \leq d_0 \\ t_0 e^{-(|\underline{\mathbf{R}} - \underline{\mathbf{R}}'| - d_0)/\lambda} & \text{Si } |\underline{\mathbf{R}} - \underline{\mathbf{R}}'| > d_0 \end{cases} \quad (4.6)$$

con e_0 y t_0 son las ya conocidas *energía de sitio* y *hopping* respectivamente, y d_0 es la distancia de primeros vecinos, la cual se ha calculado para cada cluster determinando la distancia mínima necesaria para que cada átomo del cluster tenga por lo menos un vecino (que curiosamente se calcula como la mayor de las mínimas distancias de cada átomo con sus respectivos vecinos) para luego multiplicarlo por el factor 1.1 para desplazar dicha distancia entre los primeros y los segundos vecinos. Las distancias obtenidas se pueden encontrar en el cuadro 4.1, hay que acotar que otra forma de hallar estas distancias es a través de la función de distribución de pares de cada cluster. Hay que observar que el Hamiltoniano utilizado es una *aproximación Tight-binding* puesto que le aplica un factor de decaimiento exponencial al *hopping* cuando la distancia supera

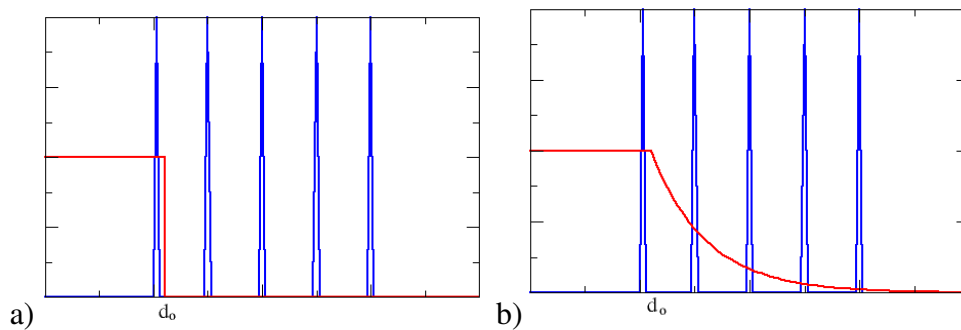


Figura 4.2: Comportamiento del valor de Hopping considerado en el hamiltoniano de acuerdo al factor λ . a) $\lambda \rightarrow 0$ para el caso en que se considera solamente hasta la distancia de primeros vecinos, b) $\lambda > 0$ para el caso en que se considera la influencia de los segundos vecinos.

a la de los primeros vecinos (d_0), esto nos permite emular la influencia de los vecinos superiores (segundos, terceros, etc.) y ver como afectan a la TDOS (ya sea total o local). En el límite $\lambda = 0$ se recupera el Hamiltoniano tight-binding estándar (Como se aprecia en la figura 4.2).

4.2.3. Detalles de la Recursión

Se procedió a calcular la TDOS y las LDOS de cada uno de los clusters de cobre utilizando los parámetros listados en el cuadro 4.2. Adicionalmente vale mencionar que se utilizó un terminador promedio, que para este caso reducía las ondulaciones presentes en las distintas TDOS. Dichos cálculos, se hicieron para distintos valores de λ de tal manera que en una primera instancia el Hamiltoniano es *tight-binding*, posteriormente se ajustó λ para un pequeño grupo de clusters (147, 2101 y 8586) de tal manera que asegure una participación del segundo vecino a diversos porcentajes.

4.3. Discusión de los Resultados

4.3.1. De la Muestra Sólida

Para poder hacer la comparación respectiva con una muestra macroscópica, se procedió a elaborar un sistema FCC (que es la estructura que presenta el cobre en los sólidos macroscópicos) de gran tamaño, es decir de un poco más de medio millón de átomos; asimismo, para asegurar que se represente confiablemente el “bulk” de cobre la forma tomada fue la de una esfera de tal manera que la superficie del sólido sea mínima. Luego se procedió a utilizar los mismos parámetros que en los clusters ya mencionados en la sección anterior.

Cuadro 4.2: Parámetros empleados para calcular la TDOS de cada cluster Cu_n .

Parámetro	Valor
Energía de Sitio (e_0/t_0)	0.00
Hopping (t_0)	1.00 eV
Distancia entre 1ros Vecinos (d_0)	ver cuadro 4.3
Factor de acolchamiento (ξ)	0.075
Energía Mínima (E_{min})	-10.00
Energía Máxima (E_{max})	20.00
Paso de Energía (ΔE)	0.05
Número de Coeficientes	ver cuadro 4.3

Cuadro 4.3: Distancias a primeros vecinos y números de coeficientes considerados en la determinación del Hamiltoniano y en el cálculo de la TDOS respectivamente, para cada cluster Cu_n .

Tamaño (N)	$d_0/\text{\AA}$	Coefs.Rec	Tamaño (N)	$d_0/\text{\AA}$	Coefs.Rec
19	2.74	7	1433	2.80	110
43	2.67	11	1505	2.80	110
55	2.72	16	2101	2.80	130
79	2.80	22	2779	2.82	150
147	2.77	38	3568	2.80	170
360	2.66	50	4093	2.80	180
736	2.67	70	5760	2.81	190
1055	2.80	100	8586	2.85	200
1088	2.79	100			

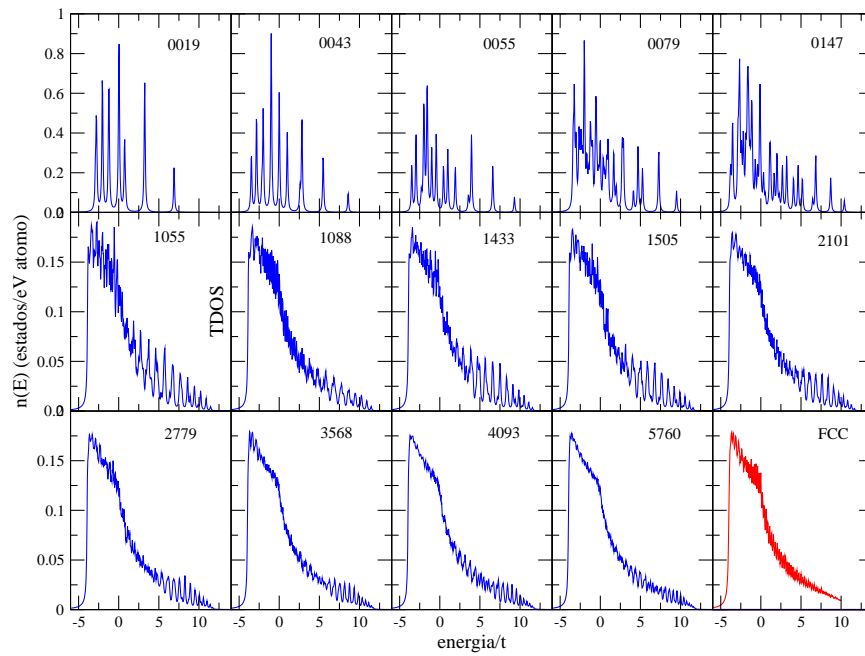


Figura 4.3: TDOS de algunos clusters de cobre y de la muestra sólida.

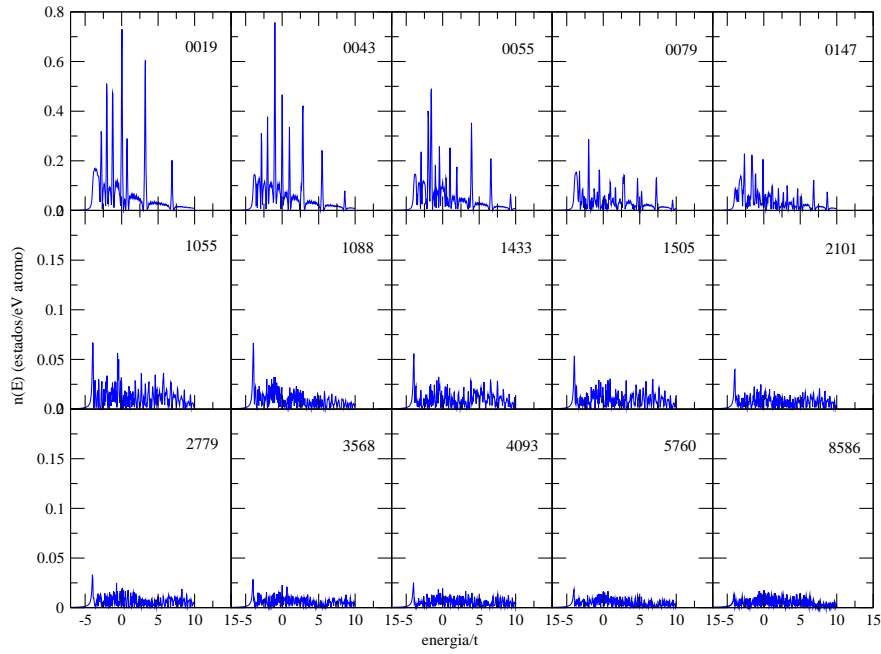


Figura 4.4: Diferencia entre las TDOS de los clusters y de la muestra sólida.

4.3.2. Comparando las Densidades de Estados

Se procedió a realizar el cálculo de las TDOS de los 17 clusters en estudio bajo los parámetros del cuadro 4.2, los resultados se pueden apreciar en la figura 4.3 donde se aprecian las TDOS de 14 clusters y de la muestra sólida. Se puede apreciar que efectivamente en los clusters más pequeños predominan su carácter discreto debido al pequeño número de átomos que los forman, sin embargo en los de mayor tamaño ya perfilan una gráfica que se asemeja mucho a la tomada como muestra sólida (que aparece en rojo en el extremo inferior derecho de la figura 4.3).

Haciendo una primera comparación visual se determinaron las TDOS de cada cluster y se calculó la expresión

$$D_{dif}(E) = |D_{FCC}(E) - D_{Cu_n}(E)|$$

obteniéndose los datos que se aprecian en la figura 4.4. Aquí ya se puede apreciar que a medida que el cluster es más grande las diferencias son menores con respecto a la de la muestra sólida, es por ello que para cuantificar dicha diferencia y así poder determinar el límite a partir del cual sus propiedades se asemejan a su contraparte sólida definimos

$$\Delta_n = \int |D_{FCC}(E) - D_{Cu_n}(E)| dE. \quad (4.7)$$

Con ello obtenemos los resultados que se pueden observar en la figura 4.5. Ahí podemos observar que aproximadamente por encima de los 2000 átomos (es decir de diámetros mayores que 3 nm) la variación se hace tan pequeña que ya no se perciben diferencias apreciables entre la TDOS de

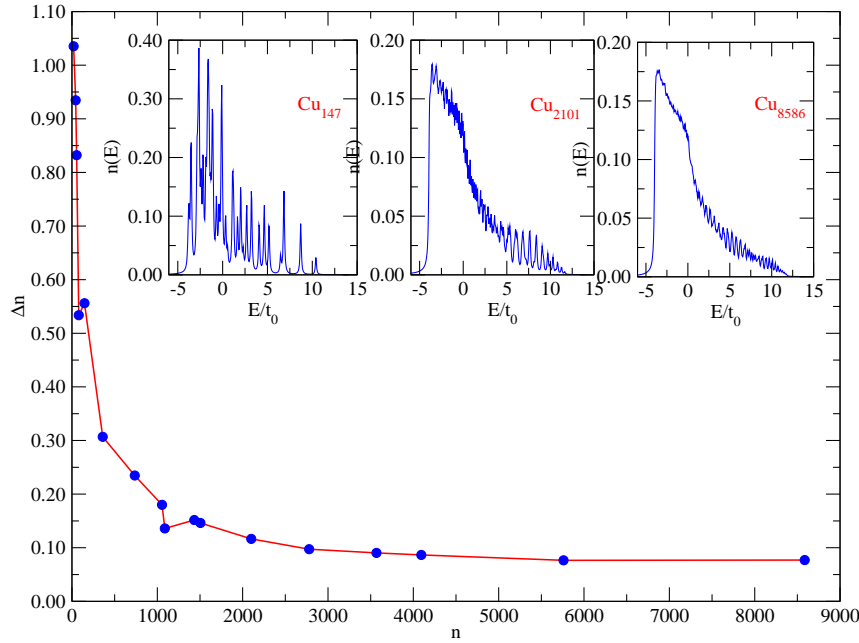


Figura 4.5: Cuantificación de la diferencia entre las TDOS de los clusters y la muestra sólida.

la muestra sólida y las del cluster. El responsable de esta diferencia es justamente la LDOS de los átomos que se encuentran en su superficie, de tal manera que estos alteran el perfil FCC de la TDOS, pero sobre esto hablaremos en la sección 4.3.4

4.3.3. Agregando más Vecinos

Las conclusiones anteriores se hicieron utilizando el factor de $\lambda = 0$ de tal manera que solamente se estaba considerando la influencia de los primeros vecinos (*tight-binding*). En esta sección revisaremos como la TDOS se ve afectada con la inclusión de segundos y terceros vecinos. Para ello se escogen valores de λ de tal manera que el segundo vecino participe en porcentajes fijos de 5 %, 10 %, 15 % y 20 % de la contribución del primer vecino; para esto se analizaron sólo tres clusters escogidos por tener tamaños representativos a lo largo de todo el conjunto de muestras: 147 para los pequeños, 2101 para los que están en el borde de la transición nano a sólido y 8586 por ser el de mayor tamaño calculado; claro esta que en función al porcentaje escogido es factible que también participen terceros o cuartos vecinos.

Para calcular el valor de λ empezamos planteando la función que describe el decaimiento del factor de Hopping al considerar la aproximación de segundos vecinos

$$t_{\underline{R}} = t_0 e^{-(|\underline{R}-\underline{R}'|-d_0)/\lambda} \quad (4.8)$$

donde $t_{\underline{R}}$ es el valor considerado como *hopping*, el cual depende de la distancia entre la posición del átomo considerado (\underline{R}) y cada uno de los otros átomos del sistema (\underline{R}'); t_0 es el valor del

DOS incluyendo 2dos Vec.

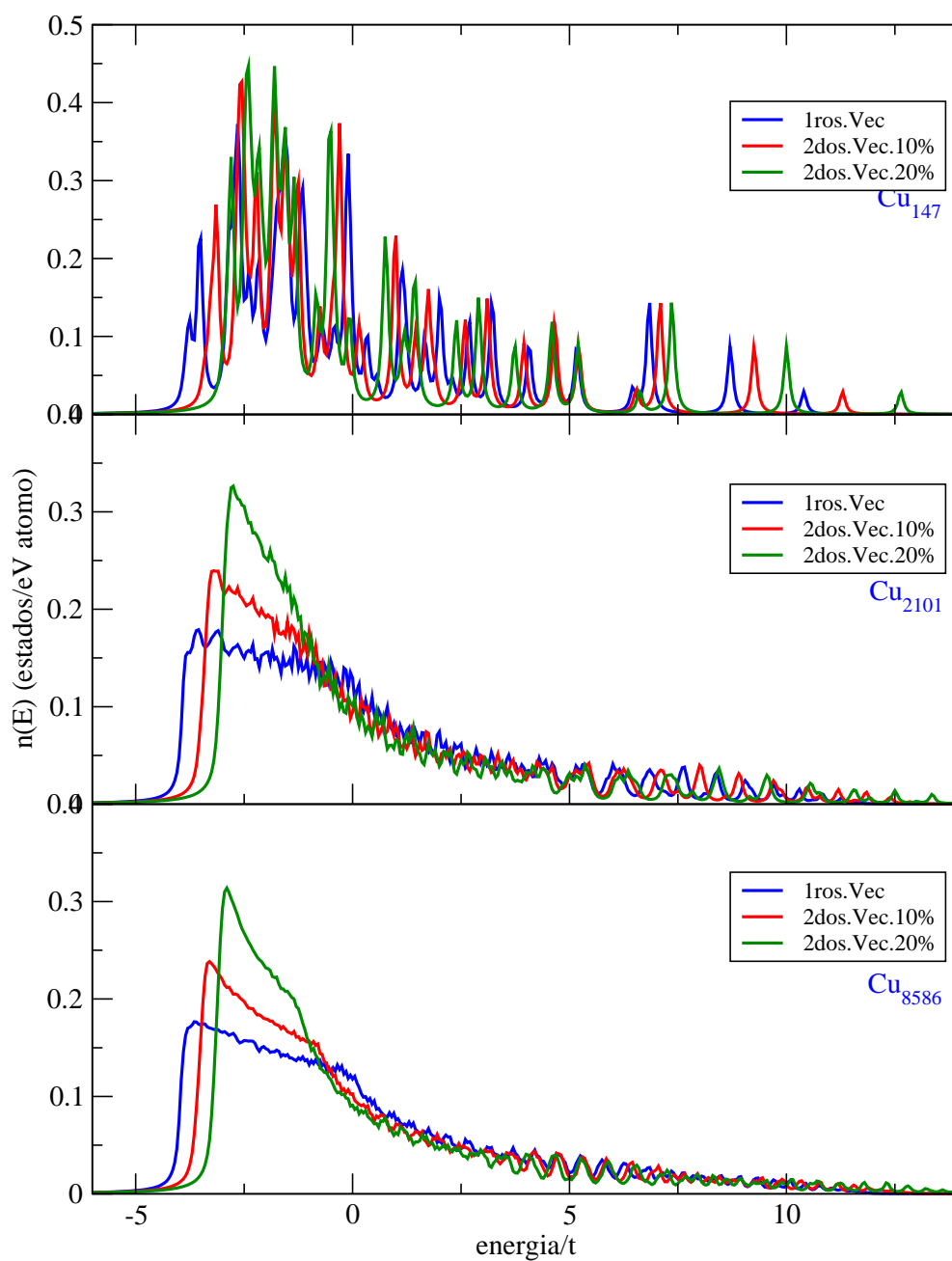


Figura 4.6: TDOS de los clusters de 147, 2101 y 8586 considerando segundos vecinos para λ al 10 % y 20 %

Cuadro 4.4: Valores tomados en cuenta para la aproximación de segundos vecinos.

Tamaño átomos	Dist. 1ros. Vecinos	Dist.Real 1er.Vec.	Dist 2dos. Vecinos	Valores de λ para 2dos vecinos			
				al 5 %	al 10 %	al 15 %	al 20 %
147	2.7730	2.5209	3.68	0.30276	0.39391	0.47809	0.56355
2101	2.8029	2.5481	3.72	0.30614	0.39829	0.48342	0.56983
8586	2.8493	2.5903	3.68	0.27729	0.36077	0.43787	0.51614

hopping tomado como base, d_0 es la distancia de primeros vecinos utilizada para dicho cluster y λ es el factor de decaimiento a calcular. A partir de aquí podemos despejar el valor de λ que queda de la siguiente manera

$$\lambda = \frac{-(|\underline{R} - \underline{R}'| - d_0)}{\log(t_{\underline{R}}/t_0)} \quad (4.9)$$

donde la relación $t_{\underline{R}}/t_0$ es el porcentaje requerido. Luego de hacer los cálculos para los clusters mencionados obtenemos los valores de λ que se encuentran en el cuadro 4.4

Con las consideraciones mencionadas líneas arriba se procedió a calcular la TDOS de estos clusters y el resultado se puede apreciar en la figura 4.6, donde para todos los clusters se observó un comportamiento muy similar: se produce un ligero desplazamiento hacia energías mayores así como un incremento de la TDOS alrededor de $E/t_0 \approx -2,5$. Ese comportamiento se agudiza cuando se incrementa la contribución de segundos vecinos al 20 %. Hay que recordar además que al aumentar el volumen de la esfera de influencia para cada átomo del cluster (definido por el *hopping*) un mayor número de átomos lograrán percibir la influencia de la superficie, afectando la proporción en la que la TDOS es alterada; en el más pequeño hay incluso desplazamientos de los picos como en el cluster de 2101 átomos aunque en mucho menor grado y en el cluster de 8586 átomos no se perciben cambios en las energías superiores, incluso la cantidad de estados que aumentan en las energías más bajas no es proporcional entre ellas.

4.3.4. Un problema de superficie

En esta sección procederemos a analizar las LDOS de los átomos de los diversos clusters para poder determinar de que manera la superficie afecta al sistema. Pero primero debemos diferenciar entre los dos tipos de átomos con los que vamos a trabajar, los cuales se pueden apreciar en la figura 4.7

- **Atomo del Interior** : Un átomo del interior es aquel cuya LDOS coincide con la que se encontraría en caso estuviese en un sistema infinito de tal manera que percibe el mismo entorno en todas las direcciones (en caso de un cristal claro), en una definición mas general podemos decir que es aquella que solamente percibe la influencia de los átomos que lo rodean.
- **Atomo de Superficie**: Como su nombre lo indica es aquel átomo que percibe la influencia de la superficie, esto es de la “ausencia de vecinos” (comparados con los átomos interiores) lo cual perturba su LDOS. Obviamente pueden haber otras perturbaciones que afecten a la

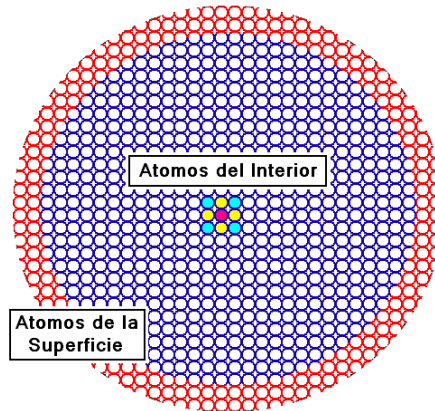


Figura 4.7: Esquema que muestra a los átomos de superficie y los átomos del interior.

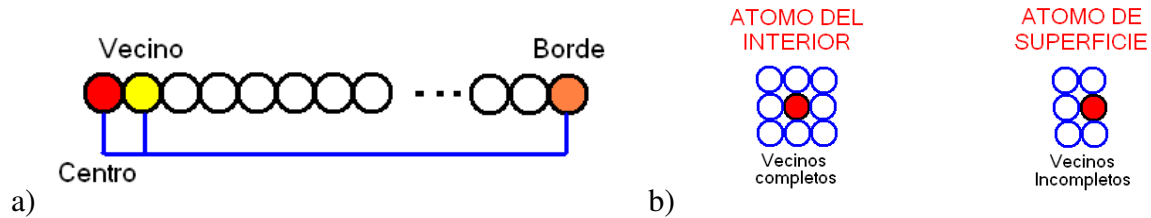


Figura 4.8: Criterios para identificar a los átomos de la superficie. a) analizando sus LDOS, b) según el número de vecinos

LDOS como vacancias, interfaces, dislocaciones, pero estos casos no son interés para el presente trabajo.

Lo segundo que debemos hacer es buscar un criterio que nos permita clasificar los átomos en estos dos grupos, para así poder estudiar la influencia de cada grupo en la TDOS.

Estrategias de Clasificación

En el presente estudio se han planteado dos posibles estrategias para lograr esta clasificación, una es buscando diferencias en la LDOS y la otra en función del número de vecinos.

Analizando las LDOS Este es el criterio más lógico, se basa en la premisa que si tenemos un cluster esférico lo suficientemente grande como para contener átomos de superficie como del interior y nos ubicamos en un átomo en el (o cerca del) centro del cluster (que afirmaremos es un átomo del interior) tomamos su LDOS y nos vamos desplazando hacia el exterior, las LDOS deberían ser muy semejantes entre ellas a medida que avanzamos hacia la superficie, las diferencias deberían ser saltantes a medida que la superficie es percibida mostrando la LDOS con un perfil posiblemente muy diferente a la del centro, de forma similar a como se observa en la cadena periódica finita (ver capítulo anterior, sección 3.3.2). Para comprobarlo se procedió a

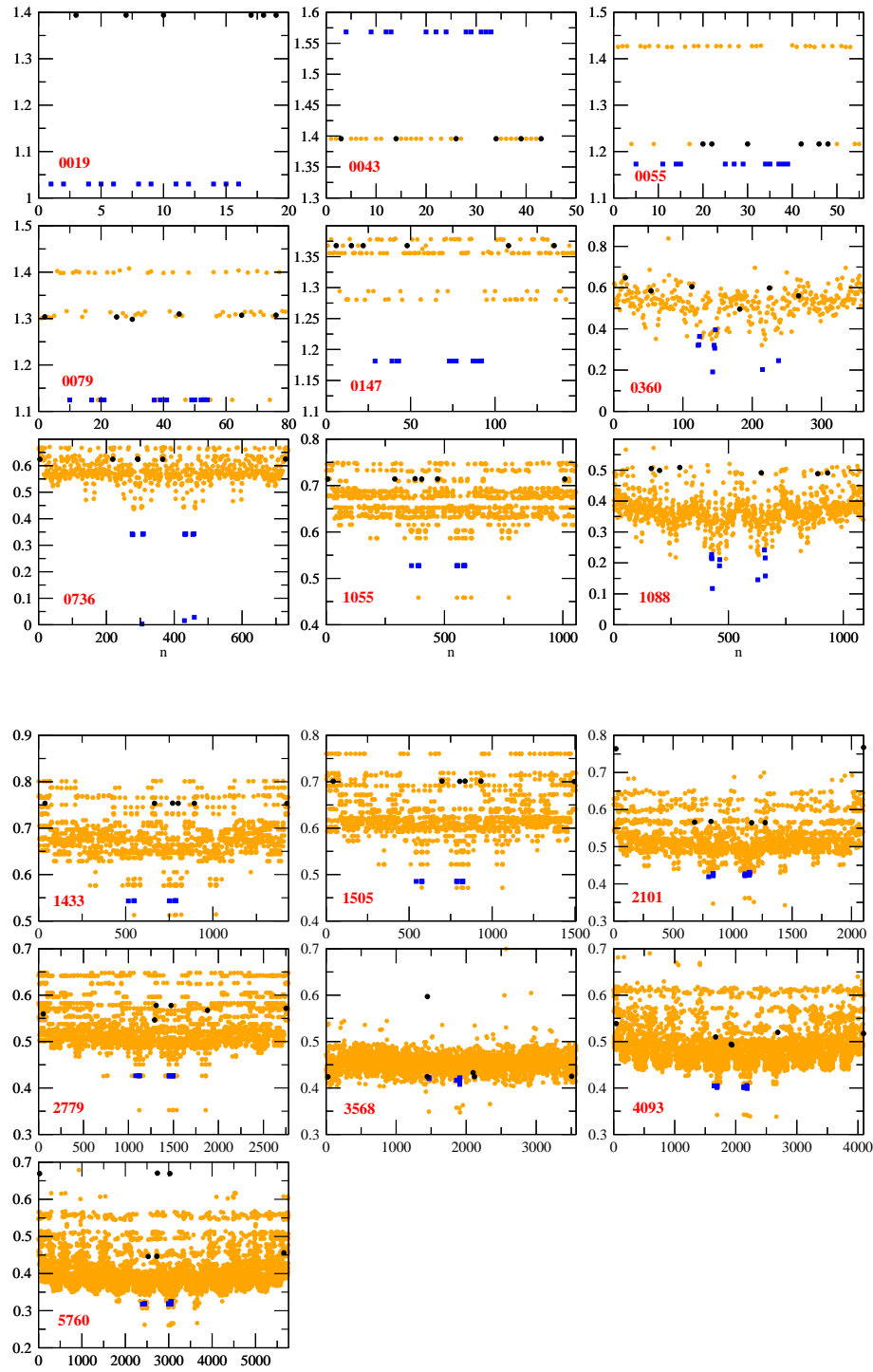


Figura 4.9: Diferencias entre las LDOS entre los átomos de cada cluster con un átomo central.

Cuadro 4.5: Resumen de la cantidad de átomos que tienen n vecinos para cada cluster de cobre.

tamaño	Número de Vecinos												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
19				6			12					1	
43						30					12	1	
55						12		30				13	
79						24	12		24			19	
147						12		60	20			55	
360			1		7	29	48	33	61	4	11	166	
736						72	108	12	40	60	48	396	
1055						120		120	128		60	627	
1088					2	61	89	76	152	19	37	652	
1433					24	120	36	150	48	96	72	887	
1505						72	186	54	96	96	48	959	
2101				2	9	102	159	136	116	72	114	1391	
2779						168	120	174	200	72	132	1913	
3568			1	3	11	155	269	110	185	133	210	2491	
4093					7	246	157	148	244	170	176	2945	
5760				4	15	233	276	203	299	182	252	4296	
8586				3	2	326	291	271	516	171	354	6649	3

determinar un átomo central, e identificar un conjunto de vecinos próximos y otro de átomos de la superficie (como en la figura 4.8a), luego se cuantifico la diferencia de la LDOS de cada átomos con respecto a la LDOS de la central y se gráfico esa diferencia contra su posición en el cluster, si la premisa es correcta los átomos próximos al central deberían tener valores bajos, mientras que los de la superficie deberían tener diferencias altas. Los resultados se pueden apreciar en la gráfica 4.9, lamentablemente estas gráficas no confirman nuestra premisa, pudiendo encontrarse en algunos casos que la diferencia de la LDOS de átomos de la superficie es menor que la LDOS de los átomos mas próximos al átomo central contradiciendo nuestra premisa. Esto se puede explicar ya que al no ser un sistema simétrico las LDOS de los diversos átomos de la celda FCC contribuyen con LDOS distintas (como se determino posteriormente al estudiarse las vacancias en mallas de grafeno) , esto se puede apreciar en las LDOS del *modelo de harper unidimensional*, el cual también presentaba LDOS distintos incluso en la malla infinita (miré la sección 3.3.2 del capítulo anterior).

Por el Número de Vecinos La otra opción consiste en usar como criterio de clasificación al número de vecinos de cada átomo del cluster, ya que sabemos que el cobre como sólido macroscópico presenta una estructura FCC y por tanto sabemos que cada átomo tiene 12 vecinos, entonces planteamos la siguiente hipótesis: *si el átomo tiene menos de 12 vecinos será un átomo de la superficie en caso contrario será átomo del interior*, como se ve en la figura 4.8b El

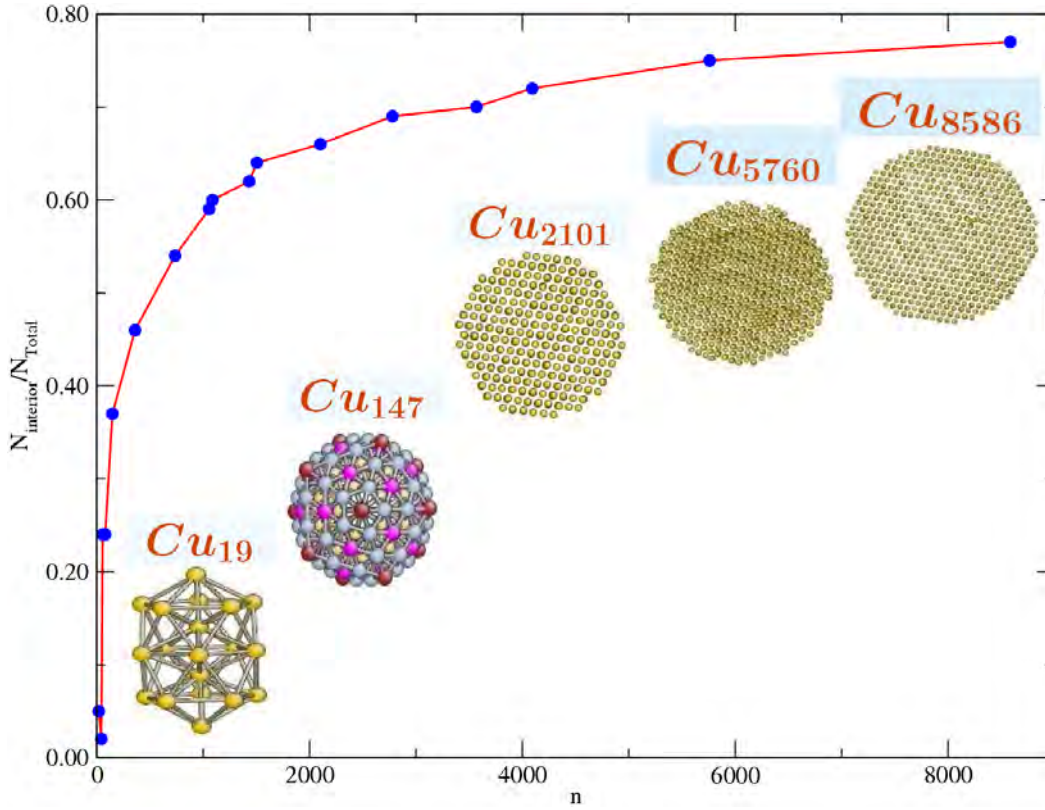


Figura 4.10: Fracción de átomos del interior, bajo el criterio del número de vecinos

problema con este criterio es que afirma que solamente los átomos de la última capa son los superficiales, a pesar que se ha observado en el caso de los sistemas finitos (capítulo anterior) la influencia de la superficie lograba afectar a más capas que la superficial. En función a este criterio se tabuló el cuadro 4.5 contando el número de vecinos para cada átomo de cada uno de los clusters de cobre. Hay que observar que aparecen átomos que tienen más de 12 vecinos esto se puede deber al aparecer un mayor compactamiento en el centro del cluster. Luego definimos una cantidad que podamos comparar para los diversos clusters, en este caso es la fracción de átomos del interior

$$\%_{int} = \frac{N_{interior}}{N_{Total}} \quad (4.10)$$

Los resultados se pueden observar en la figura 4.10 lo interesante de esta gráfica, es que a pesar de saber que no se considera en su totalidad el efecto superficial, los resultados de esta curva son muy similares al obtenido al clasificar la diferencia entre TDOS de los clusters con el TDOS de la muestra FCC, esta gráfica también nos indica que más allá de los 2000 átomos la proporción de átomos del interior comienza a estabilizarse, haciendo que la influencia de la superficie sea muy similar en los clusters más grandes. Ejemplo de esto se puede apreciar en la figura 4.11, la cual nos muestra la PDOS de los átomos superficiales y la de los átomos del interior para tres clusters representativos: el de 147 para los pequeños, el de 2101 para la transición y el de 5760 para los más grandes. Se aprecia que hay diferencias entre la PDOS de la superficie y la

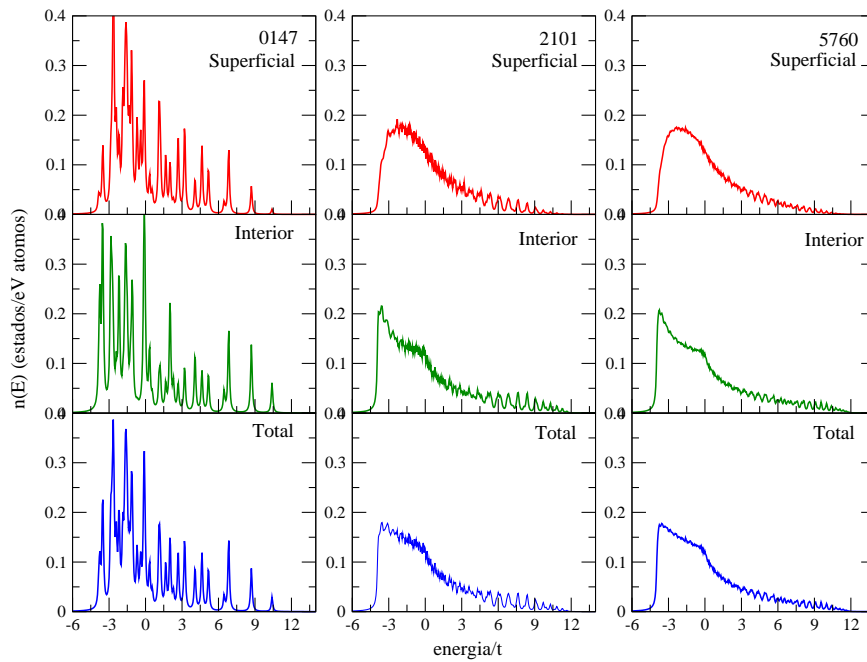


Figura 4.11: PDOS de los átomos de superficie (rojo) y de los átomos interiores (verde) para los clusters de 147, 2101 y 5760, además se muestra sus TDOS (azul).

del interior para todos los casos, sin embargo en la TDOS para los mas grandes (2101 y 5760 en este caso) vemos que se asemeja a la PDOS de los átomos del interior, lo que confirma que efectivamente las propiedades del sólido FCC toman preponderancia para estos tamaños.

4.4. Conclusiones del capítulo

En lo que respecta a este estudio podemos concluir lo siguiente:

- Los clusters de cobre son esencialmente esféricos con simetría tipo icosaedral para clusters pequeños y tipo fcc para clusters grandes.
- Para clusters con diámetros mayores que 3 nm las propiedades electrónicas (particularmente la densidad de estados) son bastante similares a las de su correspondiente contraparte sólida.

En cuanto al uso del método de recursión, se comprueba su factibilidad de uso para estudios complejos donde se manejan sistemas de diversos tamaños, aunque si bien es cierto que los diversos parámetros utilizados determinan la salida, al igual que en el capítulo anterior el uso del ket inicial aleatorio como estrategia para la elección del conjunto de parámetros más conveniente, cumple su objetivo favorablemente.

Capítulo 5

Aplicación en Sistemas Complejos: Estudio en Grafeno

En el presente capítulo vamos a describir el estudio realizado sobre muestras de Grafeno. Al igual que en el capítulo anterior sobre las nanopartículas de cobre, el *método de recursión* es utilizado como una herramienta para la determinación de las propiedades electrónicas de las muestras de Grafeno. Es por ello -y debido al actual auge en el estudio de este material- que vamos a hacer una breve descripción del Grafeno y de sus propiedades, para posteriormente describir la naturaleza del estudio realizado con la correspondiente interpretación de los resultados obtenidos.

5.1. Algunas notas sobre el grafeno

El *grafeno* es una estructura bidimensional (una lámina plana de un átomo de grosor) compuesta de átomos de carbono densamente empaquetados en una red cristalina de forma hexagonal donde la longitud de los enlaces carbono-carbono es aproximadamente 1.42 \AA [45], como se puede apreciar en la figura 5.1. Podríamos decir que el grafeno es el elemento estructural base de todos los demás elementos gráficos:

- **Grafito** : es la forma más común en la que se presenta el carbono a presión atmosférica y temperatura normales. Esta estructura se puede obtener al apilar un conjunto de laminas de grafeno una sobre otra con un desplazamiento horizontal de una longitud de enlace (Ver figura 5.2a).
- **Nanotubo de Carbono** : es una estructura tubular, como se aprecia en la figura 5.2b, cuyo diámetro es del orden del nanómetro. Los nanotubos se pueden formar a partir de una (*monocapa*) o más (*multicapas*) laminas de grafeno enrolladas en forma de canuto.[46]. A diferencia del grafeno que es claramente bidimensional, debido a sus dimensiones los nanotubos de carbono se pueden considerar como estructuras cuasi-unidimensionales[47]; razón por la cual presentan propiedades distintas a la de los sistemas convencionales, tanto en propiedades mecánicas [48, 49, 50, 51], térmicas [52] y electrónicas [53, 54]. Gracias

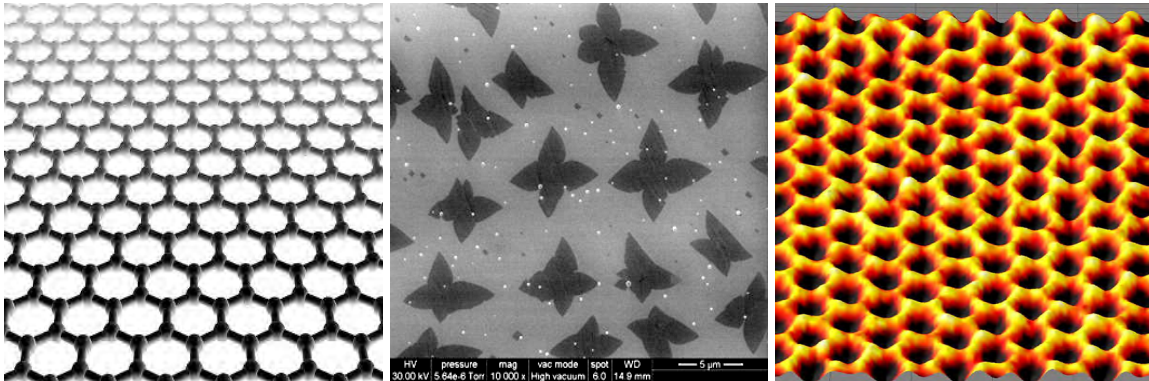


Figura 5.1: Malla de Grafeno: representación de la estructura hexagonal ideal a la izquierda, al centro fotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido en la que se ven las “semillas” de grafeno sobre cobre a partir de las cuales crece la monocapa de carbono (Foto: Universidad de Texas en Austin) y a la derecha fotografía en falso color de una malla de grafeno obtenida por STM (microscopía de efecto túnel).

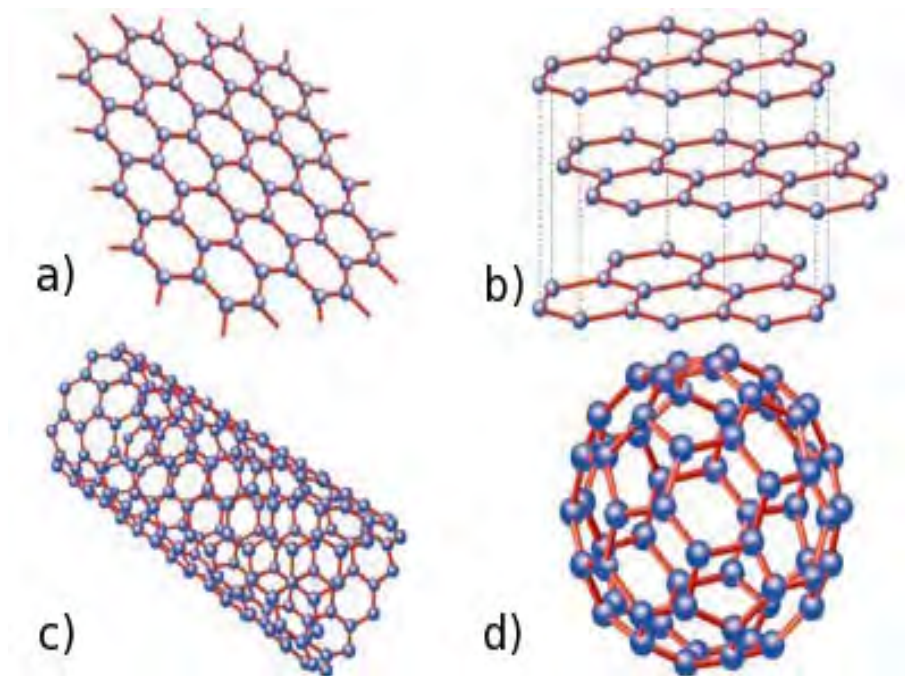


Figura 5.2: Diversas presentaciones del átomo de carbono (estructuras gráficas): a) malla de grafeno, b)grafito, c)nanotubos de carbono y por último d)fulerenos.

a estas propiedades presenta potenciales aplicaciones tecnológicas como se aprecia en las referencias [55, 56, 57, 58, 59].

- **Fulerenos** : Son la tercera forma más estable del carbono tras el diamante y el grafito, se caracterizan por presentarse en forma de esferas y elipsoides (ver figura 5.2c), los fulerenos esféricos también son conocidos como *buckyesferas*¹; estas estructuras se pueden formar a partir de la aparición de dislocaciones o vacancias en la lamina de grafeno, esto es debido a que la aparición de pentágonos y heptágonos deforman la malla arrugándola cónicamente hacia adentro (celda pentagonal) o hacia afuera dándole forma de silla al grafeno (celda heptagonal). De hecho el fullereno de 60 átomos contiene 12 celdas pentagonales y 20 hexagonales [60]. Al igual que los nanotubos, los fulerenos presentan propiedades singulares como se puede encontrar en las referencias [61, 62, 63] lo cual lo hace tecnológicamente interesante en el campo de la medicina [64].

No es exagerado el describir estos materiales de carbono como estructuras especiales basadas en grafenos. De hecho las propiedades de los nanotubos de carbono se pueden describir y entender con mayor facilidad en términos del grafeno [65, 66]. Asimismo, hay que indicar que a pesar del repentino aumento del interés científico en torno al grafeno, este no es un material nuevo ya que ha sido conocido y descrito desde al menos medio siglo: por ejemplo su enlace químico y estructura se describieron durante la década de los treinta, mientras su estructura de bandas electrónicas fue calculada por Wallace en 1949[67]; sin embargo, la palabra grafeno recién fue oficialmente adoptada en 1994, después de haber sido usada de forma indistinta con el nombre de *monocapa de grafito*. Por último fue “descubierta” experimentalmente por el grupo liderado por Andre Geim en la Universidad de Manchester en 2004 [45], a partir del cual numerosos estudios se han venido realizando.

5.1.1. Propiedades Físicas del Grafeno

El grafenos -al igual que los nanotubos y los fulerenos- y principalmente debido a su características “nano” por ser una estructura bidimensional presenta propiedades físicas singulares, siendo las principales las que describimos a continuación:

Propiedades Mecánicas: En comparación con los otros materiales gráfiticos el grafenos es muy fuerte y rígido de tal manera que podría ser utilizado como sensor de presión [68]. Posiblemente debido al ajuste que hace el grafeno de su longitud de enlace para acomodarse a las fluctuaciones térmicas que hacen ondular el material con el riesgo de romperse.

Propiedades Térmicas: Su conductividad térmica es mayor a temperatura ambiente que la de los nanotubos y el diamante, reportándose valores entre $(4,84 \pm 0,44) \times 10^3$ y $(5,30 \pm 0,48) \times 10^3$ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Lo cual se atribuye principalmente a los fonones (mire la referencia [69]).

¹En honor a Richard Buckminster Fuller, inventor e ingeniero estadounidense que empleó con éxito la cúpula geodésica en la arquitectura.

Propiedades Electrónicas: Tenemos las siguientes:

- Los electrones que se trasladan sobre el grafeno lo hacen a una velocidad solo cuatrocientas veces menor que la velocidad de la luz; muy por encima de la velocidad normal de los electrones en un conductor ordinario, lo que es suficiente para que exhiban comportamientos relativistas, manteniendo estas velocidades incluso a muy bajas temperaturas. Es por ello que podemos decir que se comportan como cuasipartículas sin masa: los llamados fermiones de Dirac[70].
- El grafeno presenta un efecto Hall cuántico por el cual la conductividad perpendicular a la corriente toma valores discretos, o cuantizados, permitiendo esto medirla con una precisión increíble. Esta cuantización implica que la conductividad del grafeno nunca puede ser cero (su valor mínimo depende de la constante de Planck y la carga del electrón). Este efecto Hall cuántico es importante por ser imprescindible para su comportamiento como semiconductor, el cual se puede mantener incluso a temperatura ambiente en contraposición de los semiconductores comunes que requieren de temperaturas bajas.
- Los electrones del grafeno pueden moverse libremente por toda la lámina sin quedarse aislados en zonas con impurezas de las que no puedan salir (efecto llamado *localización de Anderson* y que es un problema para sistemas bidimensionales con impurezas).

5.1.2. Aplicaciones en la electrónica

El grafeno tiene propiedades ideales para ser utilizado como componente en circuitos integrados. El grafeno tiene una alta movilidad de portadores, así como un bajo nivel de ruido, lo que permite que sea utilizado como canal en transistores de efecto de campo (FET). La dificultad de utilizar grafeno estriba en la producción del mismo material en el sustrato adecuado. Los investigadores están buscando métodos adecuados para su producción como la transferencia de hojas de grafeno desde el grafito (exfoliación)[71] o el crecimiento epitaxial (como la grafitización térmica de la superficie del carburo de silicio - SiC). En diciembre de 2008, IBM anunció que habían fabricado y caracterizado transistores operando a frecuencias de varios GHz.[72]. Asimismo se ha planteado la fabricación de ultracapacitores[73].

5.2. Del estudio realizado

5.2.1. Objetivo del Estudio

Como se indicó líneas arriba las propiedades electrónicas del grafeno ya eran conocidas años atrás[67]: la densidad de estados es interesante porque presenta cero estados de energía en el nivel de la energía de Fermi, como se puede apreciar en la figura 5.3. Sin embargo, una vez que se logro su sintetización, se sucedieron diversos estudios para confirmar dichas propiedades, encontrándose diferencias entre la DOS esperada y la DOS obtenida experimentalmente; dichas diferencias fueron explicadas por los errores en la fabricación (la imposibilidad de fabricar una

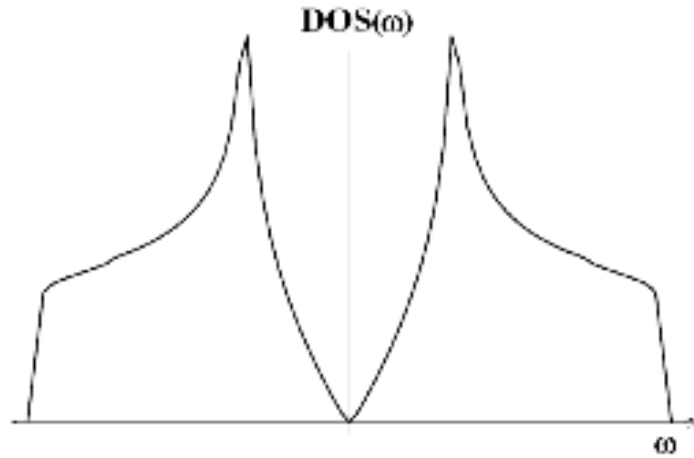


Figura 5.3: Densidad de estados en las bandas π de conducción y de valencia en grafeno. La densidad de estados en el nivel de Fermi $\omega = 0$ es nula. (Gráfica tomada de [74])

mallas perfectas) así como en la obtención de las medidas por los arreglos experimentales utilizados. Asimismo, se estableció que el grafeno en realidad puede ser una malla bidimensional perfecta, ya que presentaría curvaturas a lo largo de su superficie, siendo el principal motivo las fluctuaciones térmicas², los defectos topológicos y las interacciones con el sustrato en la que son preparadas. El hecho de encontrarse curvado hace que el grafeno presente modificaciones en sus propiedades físicas con respecto a lo esperado en la situación ideal.

El objetivo de este capítulo es mostrar que incluso en una malla de grafeno perfecta se presentan diferencias en el nivel de Fermi con respecto a la DOS esperada en la malla ideal; el planteamiento es que dichas diferencias se pueden explicar para mallas finitas en el orden nanoscópico por el *corte de la malla*³, pues su forma afecta la superficie modificando su influencia en la DOS total como se mencionó en el capítulo anterior sobre las nanopartículas de cobre.

5.2.2. Descripción del Estudio

Para este estudio se han preparado (teóricamente) mallas de grafeno de diversos tamaños en seis diferentes formas de corte, como se puede apreciar en la figura 5.4; para cada corte se han preparado mallas de diversos tamaños para estudiar su influencia sobre la TDOS. Para construir estas mallas se ha replicado una celda hexagonal vertical a lo largo y ancho de un gran recuadro y se ha procedido a “cortarla” de acuerdo a la figura deseada desechando los demás átomos fuera de dicho borde. Dichos tamaños oscilan entre los cientos y los pocos miles de átomos, de tal forma que la influencia de la superficie no desaparezca.

²Como se esperaba de acuerdo a los estudios teóricos para mallas bidimensionales de Landau y Lifshitz[75]

³Con *corte* nos referimos a la forma que tienen los bordes de la malla de grafeno finita.

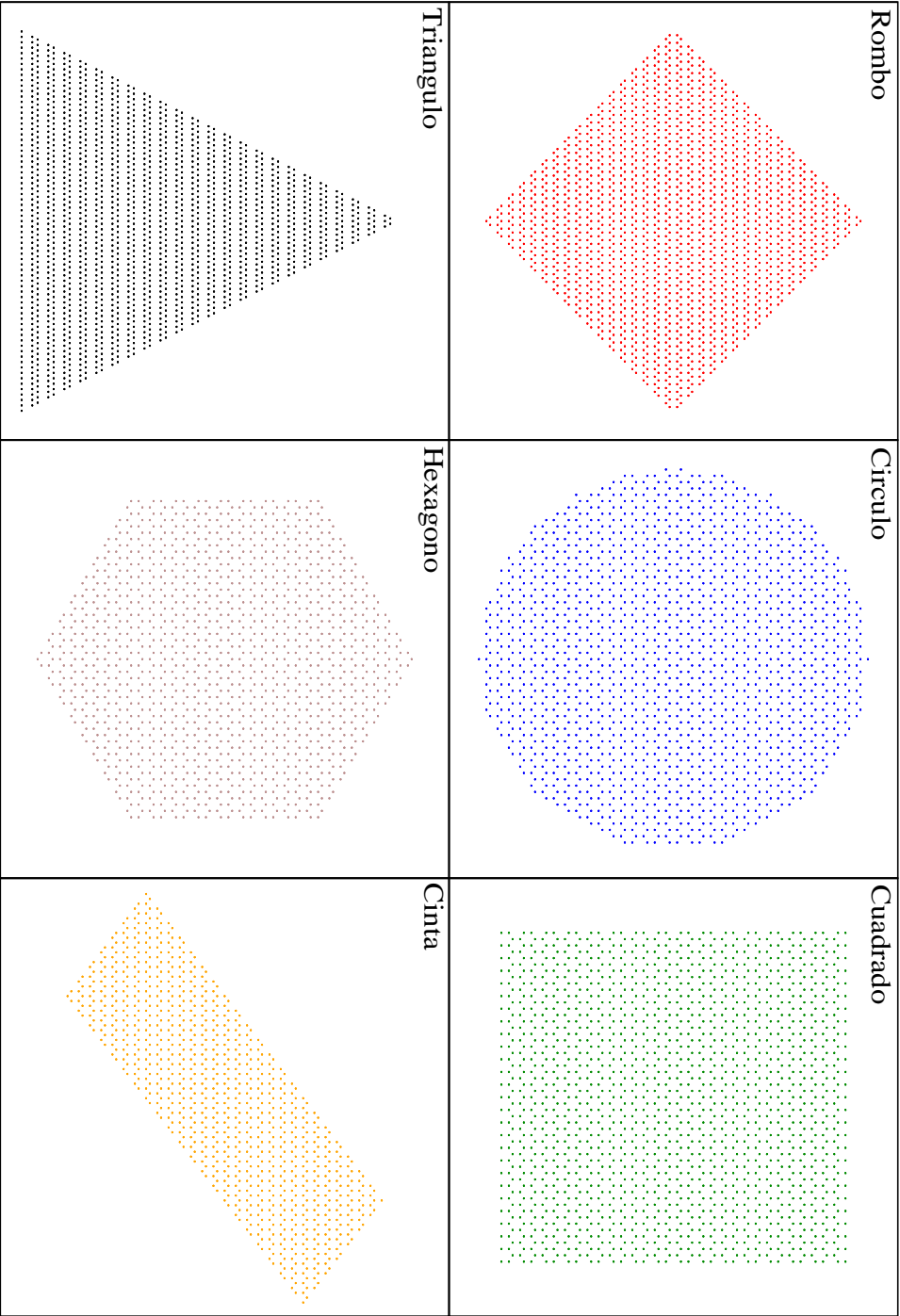


Figura 5.4: Diversos cortes utilizados en el estudio del grafeno. de izquierda a derecha, de arriba a abajo: forma rómbica, circular, cuadrada, triangular, hexagonal y en forma de cinta, donde cada punto representa un átomo de la malla.

Definición del Hamiltoniano

Para el cálculo de las DOS de las diversas mallas se ha empleado un Hamiltoniano *tight-binding*, de tal manera que tenemos que definir solamente la energía de sitio para cada átomo así como el *hopping* esperado para la interacción entre primeros vecinos.

Como sabemos el carbono tiene una estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, la cual le confiere la capacidad de conectarse entre sí de múltiples maneras por el proceso de *hibridación*. Los tres tipos de hibridación del carbono generan materiales diferentes: en la hibridación tipo sp^1 generan estructuras lineales como el acetileno, la de tipo sp^3 forma estructuras tetragonales como el diamante y la que nos interesa el tipo sp^2 , en este tipo el orbital atómico $2s$ se *mezcla* con dos orbitales $2p$ para generar las tres orbitales moleculares σ dispuestos de forma trigonal generando al grafeno mientras que el orbital restante (llamado π) es perpendicular a los orbitales σ , en él el electrón se encuentra débilmente ligado y puede saltar de orbital a orbital siendo el responsable de las propiedades electrónicas de baja energía del grafeno. Por tanto podemos escribir el Hamiltoniano del grafeno en la base local (orto-normal) de orbitales atómicos $|\underline{R}\rangle = |\underline{R}_\pi\rangle$ con un sólo orbital π por cada sitio atómico.

Por tanto pasamos a definir el Hamiltoniano como

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\underline{R}} \sum_{\underline{R}'} |\underline{R}\rangle H_{\underline{R}\underline{R}'} \langle \underline{R}'| \quad (5.1)$$

donde

$$H_{\underline{R}\underline{R}'} = \begin{cases} e_0 & \text{Si } \underline{R} = \underline{R}' \\ t_0 & \text{Si } |\underline{R} - \underline{R}'| \leq d_0 \\ 0 & \text{Si } |\underline{R} - \underline{R}'| > d_0 \end{cases} \quad (5.2)$$

con e_0 la energía de sitio, t_0 el factor de *hopping* y d_0 la distancia de primeros vecinos, la cual coincide con la distancia entre átomos en la red hexagonal, de tal forma que en general cada átomo de carbono debería tener tres primeros vecinos.

Detalles del cálculo

En este estudio se han empleado los mismos parámetros para cada una de las mallas de grafeno utilizadas, los cuales se encuentran listados en el cuadro 5.1. Para la energía de sitio, *hopping* y distancia de primeros vecinos se han utilizado valores expresados en unidades atómicas, con valores constantes para todos los átomos (para las dos primeras) por ser un sistema homonuclear y por estar utilizando sólo un orbital por posición atómica. Para los valores del factor de acolchamiento (ξ) y el paso de energía (ΔE) se han considerado valores sumamente pequeños, esto es así por que un valor alto para ξ llenaría de estados ficticios la TDOS en la energía de Fermi donde se esperan cero estados, es por ello que al usar un valor pequeño, ciertamente no se obtiene un cero, pero por lo menos sí un valor lo suficientemente pequeño para considerarse como tal. El valor del paso de energía se debe ajustar de acuerdo a ξ para que no se pierda resolución al tabular los valores de la TDOS. Sin embargo el uso de un valor pequeño para ξ genera una mayor cantidad de ruido (oscilaciones artificiales) al realizar la recursión (ver figura 5.5a), razón por la cual el número de coeficientes (orden de la matriz transformada) utilizado es mayor que otros

Cuadro 5.1: Parámetros empleados para calcular la DOS de cada malla de grafeno.

Parámetro	Valor
Energía de Sitio (e_0/t_0)	0.00
Hopping (t_0)	1.00 eV
Distancia entre 1ros Vecinos (d_0)	1.0
Factor de acolchamiento (ξ)	0.002
Energía Mínima (E_{min})	-4.00
Energía Máxima (E_{max})	4.00
Paso de Energía (ΔE)	0.002
Número de Coeficientes	200
Terminador	Interpolación Sinusoidal (sección 3.2.2)

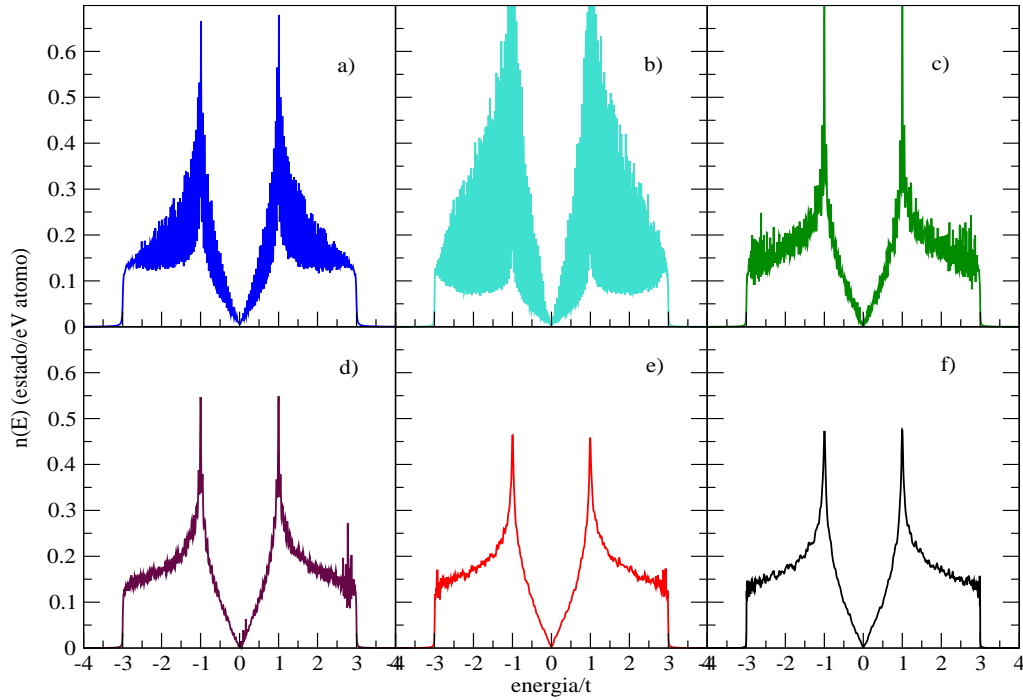


Figura 5.5: Diversos TDOS para una misma malla de grafeno para fines de refinamiento de parámetros. a) con $\xi = 0.05$ y sin terminador. Todos los demás son con $\xi = 0.02$ pero b) sin terminador, c) con terminador periódico, d) con terminador promedio, e) con terminador interpolación lineal y f) con interpolación sinusoidal.

Cuadro 5.2: Tamaños de mallas consideradas para los primeros conjuntos de TDOS calculadas.

	Rombo	Circulo	Cuadrado	Triángulo	Hexágono	Cinta
Conjunto 1	2166	2184	2136	2160	2156	2134
Conjunto 2	6017	6022	5960	6030	6013	6014

casos (200 coeficientes), además se probaron los diversos terminadores comprobando que los de interpolación favorecen el cálculo reduciendo el ruido en gran medida, dejando solamente pasar algunos picos artificiales los cuales se descartaron comprobando con mallas de la misma forma y con el tamaño más cercano, en la figura 5.5 se puede observar a los diversos terminadores en acción para una misma malla que no presenta estados en la energía de Fermi.

5.2.3. Análisis de los Resultados

Diferencias entre los cortes

Para determinar la influencia del tamaño del sistema sobre el conjunto de mallas con diferente borde se procedió inicialmente a calcular la TDOS de sistemas de aproximadamente el mismo número de átomos (2100 átomos y 6000 átomos como se lista en el cuadro 5.2). Las TDOS obtenidas se pueden apreciar en la figura 5.6, en dichas gráficas se han coloreado en rojo aquellas que no presentan estados en el nivel de la energía de Fermi (en este caso para $e_0 = 0$) y en azul las que sí presentan estados en dicha energía (a manera de un pico). Observamos que en ambos casos (el conjunto de aproximadamente 2100 átomos y el de 6000 átomos) las mallas que se comportan de la manera esperada son las que presentan la forma rómbica, hexagonal y de cinta, mientras que en las mallas de forma circular, cuadrada y triangular se presenta el pico indicado, el cual se aprecia no es igual en los tres casos, siendo para la forma circular apenas perceptible, mientras que para la forma triangular es bastante alargada. Esto ya confirmaría parcialmente nuestra hipótesis de que el corte de la malla afecta la TDOS, pero aún tenemos que esbozar algún tipo de explicación sobre esto. Para ello tenemos que acotar que las TDOS que coinciden con lo esperado corresponden a mallas que presentan celdas hexagonales completas, cosa que apenas se aprecia que se cumple en la malla circular y definitivamente no se cumple para las dos mallas restantes. Con ese análisis previo del tamaño podemos ahora proceder a estudiar e identificar los efectos del borde sobre la TDOS.

Analizando cada corte

La primera hipótesis se basa en tener celdas hexagonales completas dentro del corte, para comprobar si esto es lo que sucede se han construido mallas para los diversos cortes en las cuales su tamaño se incrementó lo menos posible de tal forma que conserve la forma del corte y aún así “aparezcan” celdas rotas en las diversas mallas y ver si esto afecta a la TDOS.

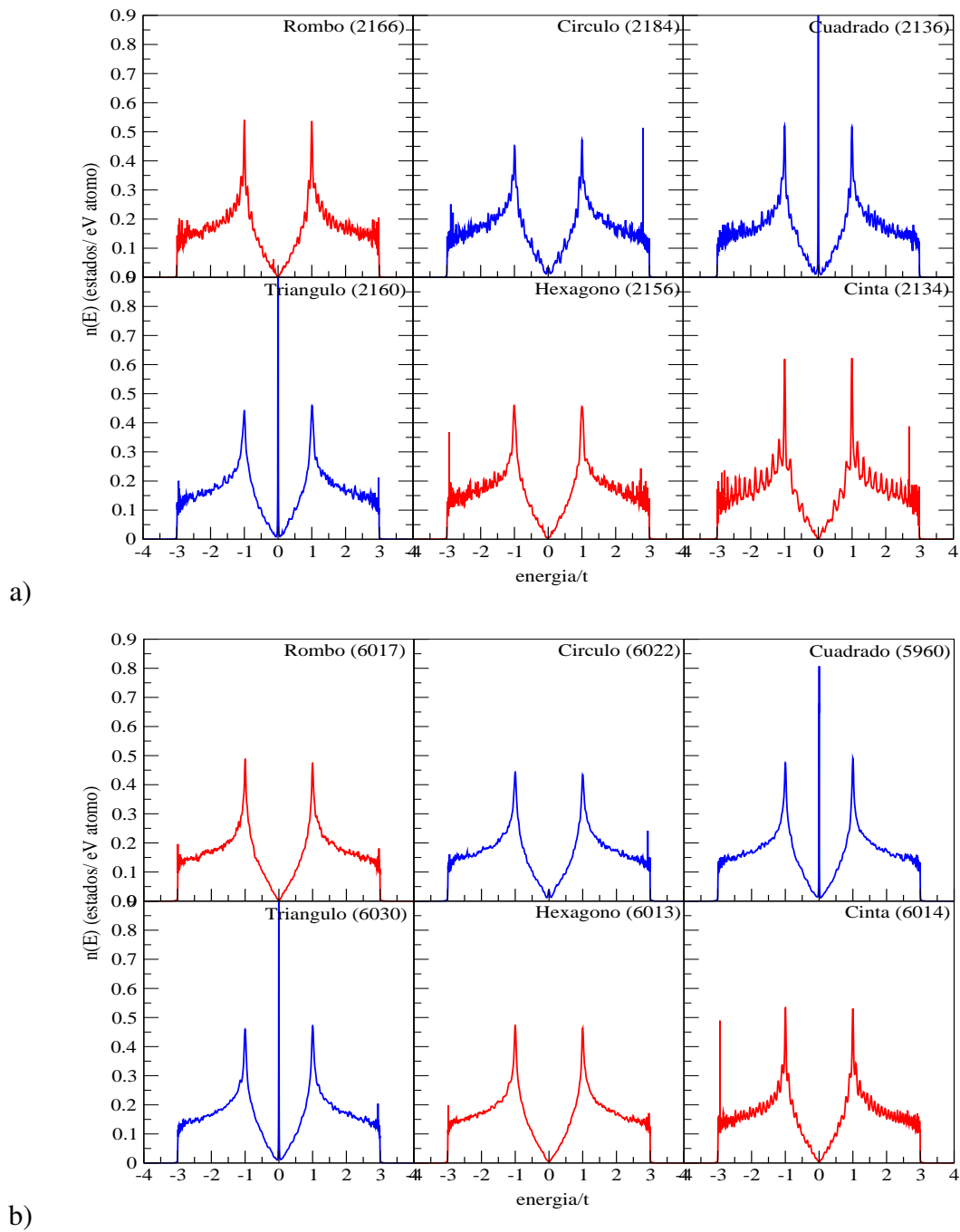


Figura 5.6: Densidad de Estados Total del Grafeno para los diversos cortes considerados, para dos conjuntos de tamaños alrededor de los 2100 átomos en (a) y de los 6000 átomos (b) donde la influencia del borde es menor. Para ambos casos las gráficas de color rojo son aquellas que tienen cero estados en la energía de Fermi y en azul las que presentan estados en dicha energía (presencia de un pico).

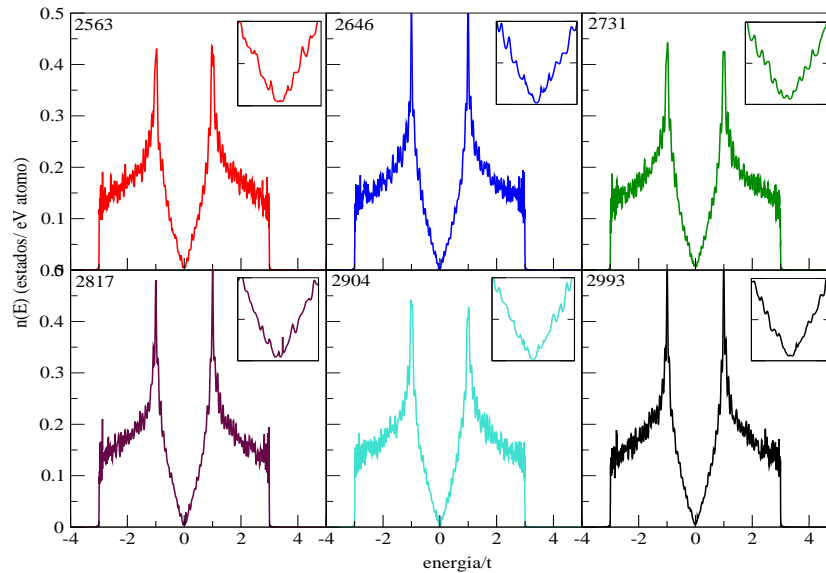


Figura 5.7: Densidades de Estados Totales para mallas de *forma rómbica* de diferentes tamaños, en cada panel superior hay una ampliación de dicha TDOS alrededor de la energía de Fermi.

- Malla Rómbica:** Primero se procedió a generar mallas de forma rómbica con incrementos de 3\AA en la longitud de sus lados de tal manera que con cada incremento se agreguen rondas completas de celdas hexagonales a lo largo de la superficie, de esta manera podemos analizar únicamente el efecto del incremento de tamaño en la TDOS. Lo que se observó es que no aparece el pico en la energía de Fermi y que la TDOS se perfila mejor mientras más grande es el sistema, debido a que los átomos del borde pierden su influencia al ser menos numerosos que los del interior tal como se vio en las nanopartículas de cobre. Luego se hicieron incrementos en la longitud del lado de 1\AA . Al analizarse las diversas mallas las celdas hexagonales que las forman se mantienen completas con excepción de los extremos laterales donde aparecen unos átomos “suelos” (que no tienen una celda completa), sin embargo al ser pocos en número (comparados con el total de átomos) no logran perturbar la TDOS de forma significativa como se aprecia en la figura 5.7.
- Malla Circular:** Para las mallas circulares se procedió de la misma manera que para la malla rómbica: Las mallas se construyeron con incrementos de radio de 3\AA para buscar que la mayor parte de su borde conste de celdas hexagonales completas, encontrándose el pico pequeño que se mostró en la figura 5.6. Sin embargo cuando los incrementos en el radio se hicieron de 1\AA de longitud, apareció algo más interesante que se puede observar en la figura 5.8: el pico en cuestión es de mayor tamaño que el encontrado y que disminuye su tamaño progresivamente para volver a aparecer incluso con mallas de alrededor de ocho mil átomos en los cuales la influencia de la superficie es menor.

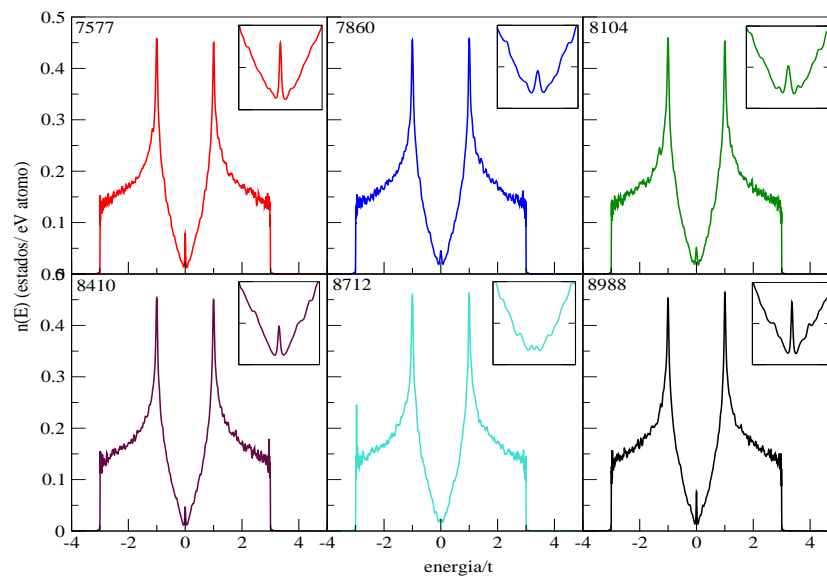


Figura 5.8: Densidades de Estados Totales para mallas de *forma circular* de diferentes tamaños, en cada panel superior hay una ampliación de dicha TDOS alrededor de la energía de Fermi.

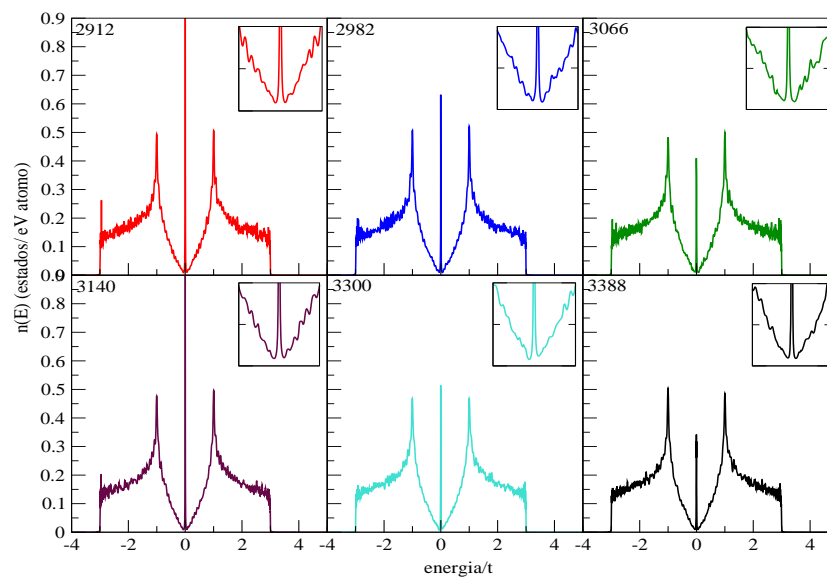


Figura 5.9: Densidades de Estados Totales para mallas de *forma cuadrada* de diferentes tamaños, en cada panel superior hay una ampliación de dicha TDOS alrededor de la energía de Fermi.

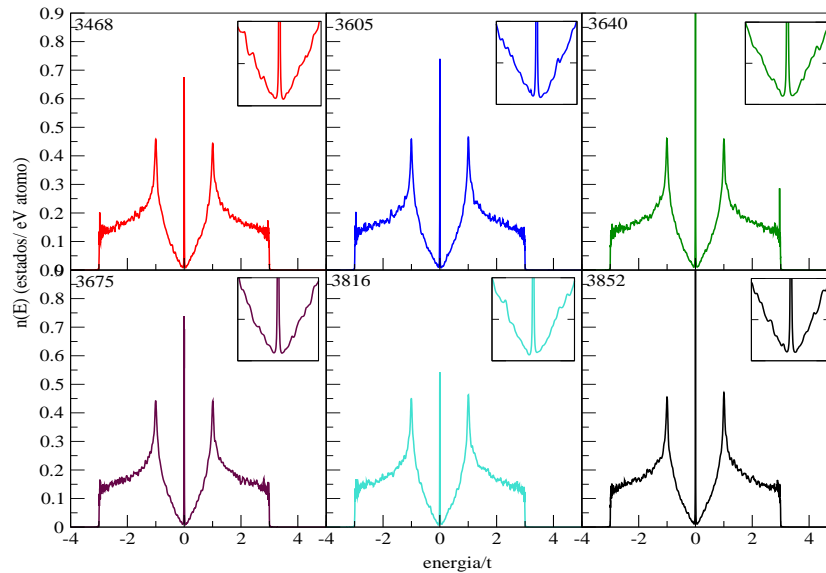


Figura 5.10: Densidades de Estados Totales para mallas de *forma triangular* de diferentes tamaños, en cada panel superior hay una ampliación de dicha TDOS alrededor de la energía de Fermi.

- **Malla Cuadrada:** Esta malla es, junto con la triangular, la que presenta picos de mayor tamaño; sin embargo, al analizar las mallas con incrementos de 1\AA en sus lados se encuentran que tiende a tener celdas hexagonales completas y en secuencias de cada tres aparecen un máximo de celdas hexagonales incompletas. Al analizar sus respectivas TDOS (ver figura 5.9) se observa que al igual que en el círculo el pico cambia de tamaño en secuencias de tres, siendo su máximo valor cuando presenta las celdas incompletas.
- **Malla Triangular:** Se siguió la misma estrategia que con las anteriores mallas. Al igual que en la malla cuadrada aparecen secuencias de tres en los cuales las celdas incompletas se hacen máximas y que de alguna forma se asemejan a la variación en el tamaño del pico en estas mallas. Sin embargo, aunque la secuencia de tres se cumple, su orden no es regular presentándose la variación del pico de forma creciente en unas ocasiones y decreciente en otras. Este comportamiento se puede apreciar en la figura 5.10.
- **Malla Hexagonal:** esta presenta una mayor estabilidad (junto con la rómbica) que las otras mallas ya que en la secuencia de tres solamente aparecen celdas incompletas en dos de las aristas siendo insuficientes para deformar la TDOS, como bien se puede apreciar en la figura 5.11.
- **Malla de Cinta:** esta última se ha construido como un caso particular de la malla rómbica donde uno de sus lados tiene una longitud de un tercio del otro lado. Es a consecuencia de esto que no presenta la secuencia de tres vista en las otras mallas, esto genera que la

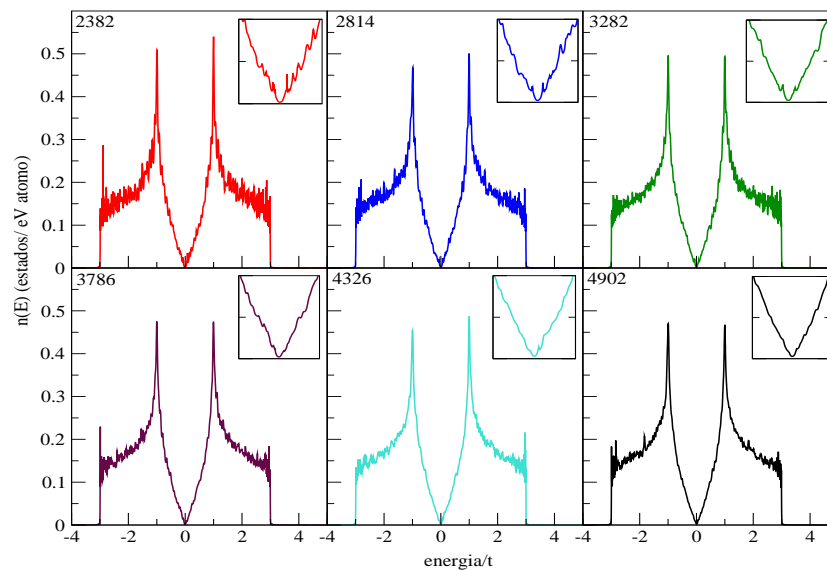


Figura 5.11: Densidades de Estados Totales para mallas de *forma hexagonal* de diferentes tamaños, en cada panel superior hay una ampliación de dicha TDOS alrededor de la energía de Fermi.

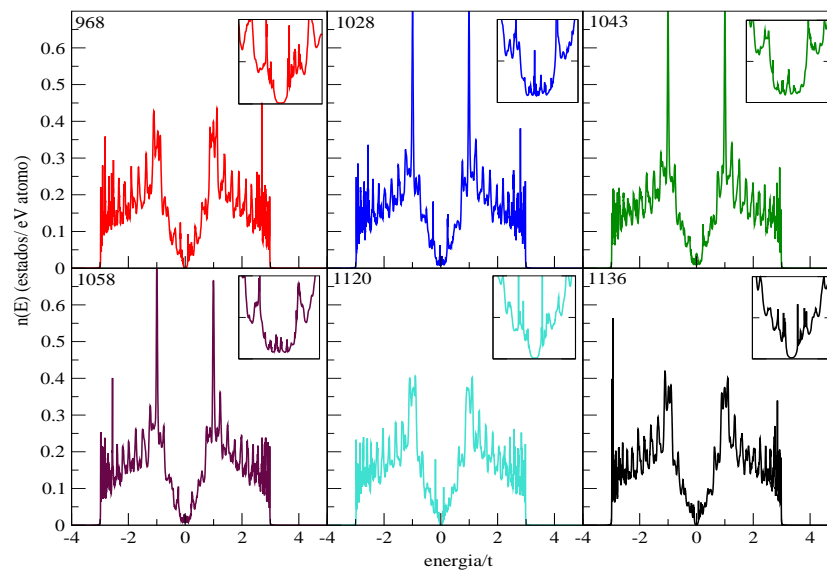


Figura 5.12: Densidades de Estados Totales para mallas de *forma de cinta* de diferentes tamaños, en cada panel superior hay una ampliación de dicha TDOS alrededor de la energía de Fermi.

DOS en el nivel de la energía de Fermi sea cero en algunos casos y mayor a cero en otros (aunque el pico es muy pequeño) tal como se aprecia en la figura 5.12.

Hasta aquí es importante rescatar el comportamiento de la DOS en el nivel de energía de Fermi y como aumenta su valor a medida que el número de celdas incompletas aumenta, esto nos motiva a buscar una diferencia en lo que respecta al hecho de tener o no celdas hexagonales completas en el borde de la malla. Hay que acotar que esto es interesante ya que uno esperaría que la LDOS de los átomos en los bordes de las diversas mallas prefieran los bordes simétricos donde la influencia de superficie “fluye” hacia el interior de la malla de forma homogénea, razón por la cual en un principio se supuso que la malla circular se ajustaría mejor al valor esperado en detrimento de las otras, cosa que no sucedió. Sin embargo, hay que acotar que las mallas que presentan un mayor pico en la energía de Fermi presentan aristas más pronunciadas tal que al hacer el tamaño del borde mayor genera que su influencia en la TDOS sea mayor.

Influencia de los vecinos

En esta sección vamos a analizar la diferencia entre presentar una celda hexagonal completa o no en el borde de la malla. Sabemos que un átomo dentro del grafeno tiene tres primeros vecinos, sin embargo en el borde los átomos no necesariamente tienen todos sus vecinos completos. De esta manera estamos hablando de tres tipos de átomos:

- aquel que tiene sus *tres vecinos completos*, pero aunque se encuentre próximo al borde, es el que menos perturbación sentirá del borde por lo mismo que tiene sus enlaces completos,
- los átomos que tienen *dos vecinos*, estos se localizan en las aristas de las celdas completas, en el lado donde debería tener otras celdas hexagonales, y
- los átomos con *un solo vecino*, son los que aparecen en las celdas incompletas y son los que menos ligados se encuentran al material.

Entonces lo que se plantea es que la aparición del pico en el nivel de la energía de Fermi dependa en gran medida de este último tipo de átomo que al ser más sensible al borde introduce la deformación en la TDOS, que tan significativo será esto dependerá de la cantidad de átomos de este tipo que se tengan para cada malla.

Una forma de comprobar si esta idea es válida se puede hacer realizando un análisis similar al que se hizo en las nanopartículas de cobre para determinar la influencia de los átomos de su superficie (al ser una estructura tridimensional su borde es una superficie), como se vió en la sección 4.3.4. Para ello calculamos la tasa de átomos de la superficie con respecto al número total de átomos (N_{borde}/N_{Total}), donde $N_{borde} = N_{1vec} + N_{2vec}$ (donde N_{1vec} y N_{2vec} corresponde al número de átomos con un vecino y con dos vecinos, respectivamente) para cada uno de los tipos de corte analizados. La curva obtenida la encontramos en la figura 5.13, donde podemos observar que el número de átomos del borde se comporta de forma similar en cada malla a medida que esta aumenta de tamaño, cayendo rápidamente al inicio para después estabilizarse. Sin embargo, hay una diferencia importante con respecto al resultado encontrado en el capítulo 4 sobre las nanopartículas de cobre (figura 4.10): en este caso el decaimiento de la relación entre

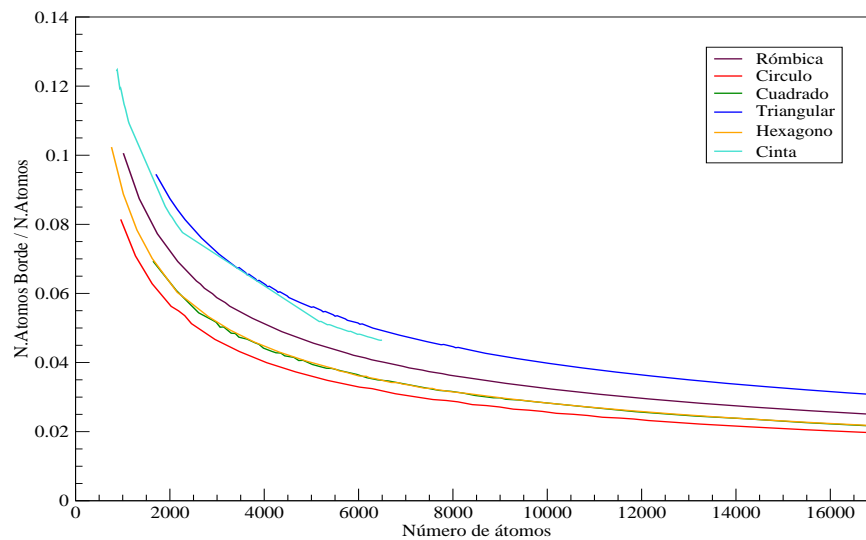


Figura 5.13: Curva de la relación de los átomos de la superficie con respecto al tamaño de la malla, para los seis tipos de corte.

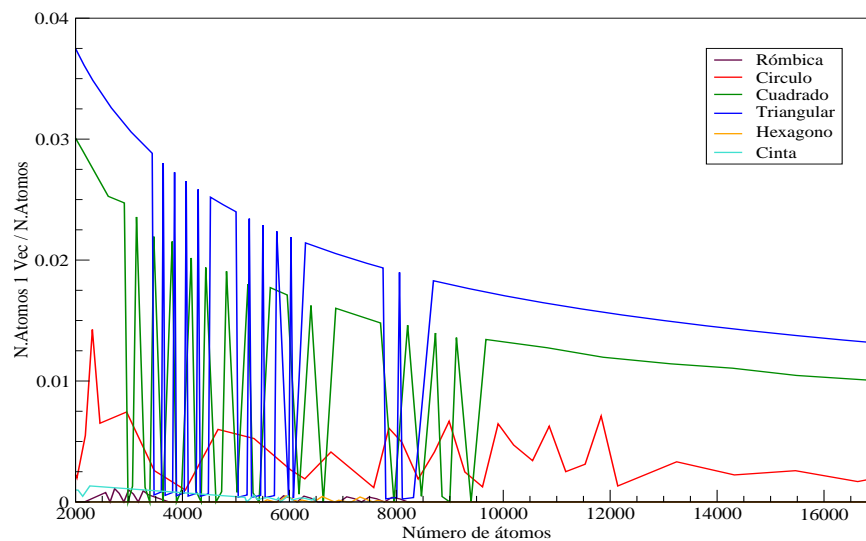


Figura 5.14: Curva de la relación entre los átomos con un solo vecino versus el tamaño total de cada malla para los seis cortes considerados.

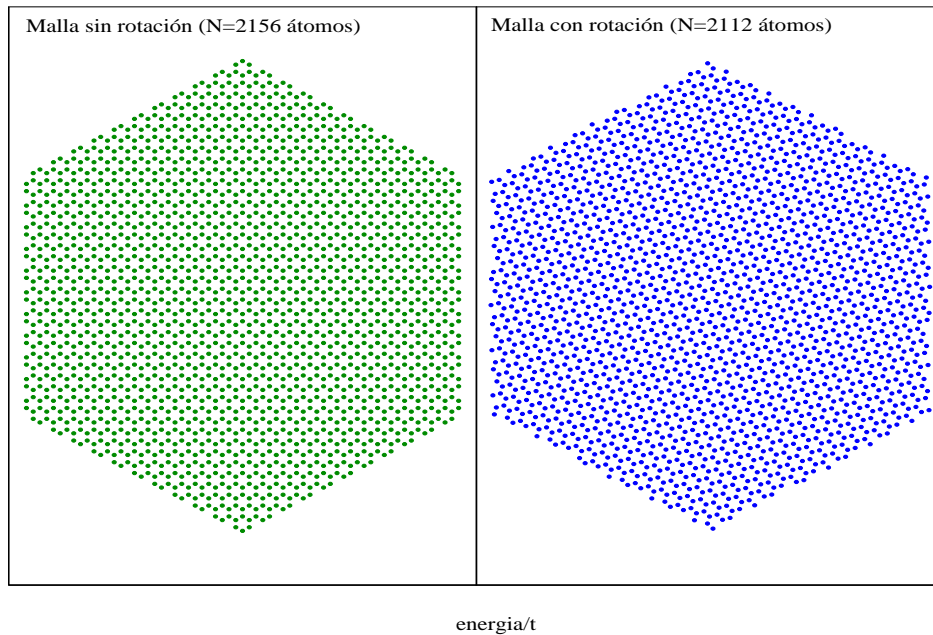


Figura 5.15: Mallas hexagonales de 32.5\AA de lado, la malla verde sin rotación, la malla azul con rotación de $\pi/4$.

el número de átomos de superficie y el total de átomos es mucho más lento. Esto es debido a que el crecimiento del número de átomos del interior es cuadrático con respecto al número de átomos del borde y no cúbico como lo era en el caso del cobre. Ello permite que la influencia del borde se perciba incluso con mallas grandes (para nuestro ejemplo de más de ocho mil átomos, mientras que en el cobre la superficie ya casi no se percibía por encima de los dos mil átomos).

Sin embargo en esta gráfica no podemos decir nada acerca de la secuencia de 3 encontradas en algunas mallas, ni de la importancia de los átomos de un sólo vecino ya que estamos utilizando la suma de ambos átomos de vecinos incompletos. Es por ello que repetimos el cálculo utilizando solamente el número de átomos que presentan un vecino de tal manera que la gráfica muestra al factor N_{1vec}/N_{Total} contra el tamaño de la malla. El resultado lo podemos ver en la figura 5.14. De ella se puede delinear lo siguiente:

- Las curvas que presentan un mayor valor para el factor N_{1vec}/N_{Total} son justamente las mallas de forma triangular y de forma cuadrada, seguidas por la malla circular en menor grado, mientras que las demás se encuentran prácticamente pegadas al eje cartesiano, mostrando su contribución nula por no tener este tipo de átomos o ser demasiado pocos en cantidad.
- Las curvas presentan ondulaciones (a manera de ruido), en las cuales su factor N_{1vec}/N_{Total} es casi nulo y luego se eleva siendo máximo, esto en correspondencia con las secuencias de 3 encontradas en la aparición del pico encontrado en la energía del nivel de Fermi.

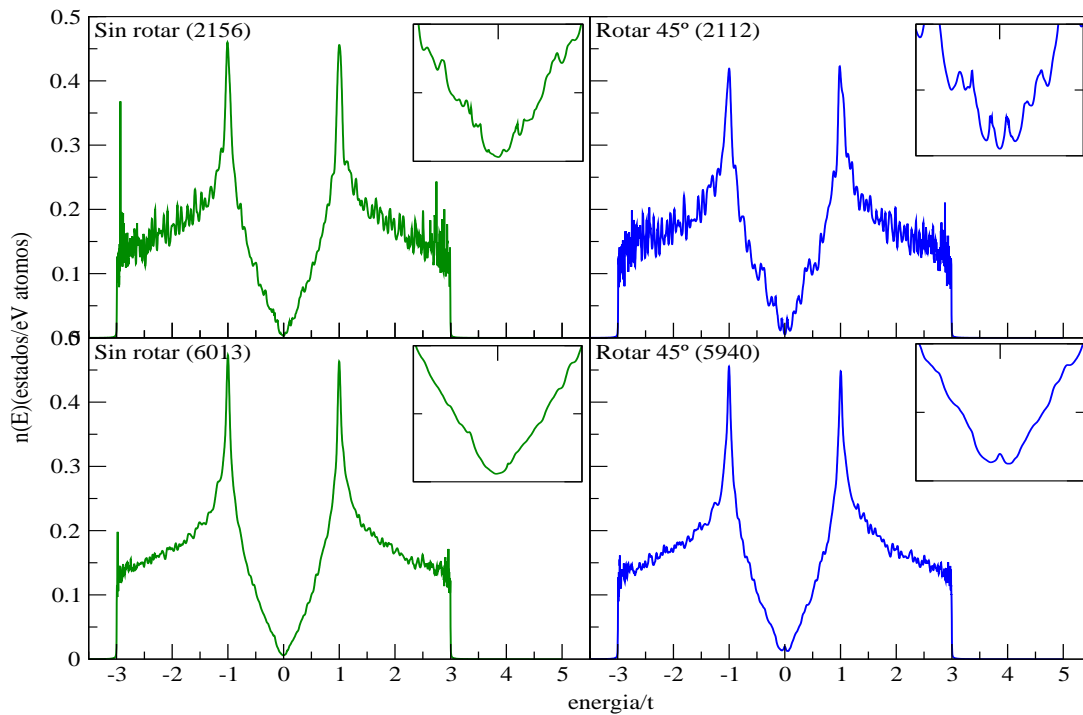


Figura 5.16: Densidad de Estados Total de dos mallas hexagonales de 32.5Å y 54.5Å de lado. La gráfica verde sin rotación) es la malla considerada de hexágonos verticales, la gráfica azul de la derecha (con rotación) es para mallas con las mismas dimensiones con la diferencia que la celda hexagonal fue rotada $\pi/4$ previamente al corte.

En la gráfica se observa que aparentemente dicha secuencia de 3 desaparece a medida que se hace más grande la malla haciéndose estable el pico en cuestión, esto no se puede asegurar ya que esa región corresponde a aquella en la que se incrementó el tamaño en mayor proporción. Para estudiar ello sería necesario barrer esta región con cálculos más detallados.

Por último y para refrendar dicha hipótesis se hizo la siguiente prueba: se tomó la malla hexagonal de 32.5Å y de 54.5Å de longitud de lado y se confrontó con otras de dimensiones similares, con la diferencia que estas últimas se cortaron sobre una malla que fue rotada $\pi/4$ radianes sobre su centro de tal forma que la celda hexagonal ya no es vertical, esto favorece a la aparición de los átomos de un vecino en su borde (tal como se muestra en la figura 5.15) donde por cierto se requieren menos átomos para llenar dicha área. Al calcular su TDOS se encuentra que se presentan estados en la energía del nivel de Fermi, una ligera variación en el caso de la malla más pequeña y ya un pequeño pico en la malla más grande, de acuerdo a lo que se esperaba como se aprecia en la figura 5.16.

5.3. Conclusiones del capítulo

A colación de los capítulos anteriores, el método de recursión a ratificado su fiabilidad para el estudio de sistemas de interés actual (en este caso el grafeno). Asimismo notamos cuan importante es el hecho de contar con una herramienta para analizar sistemas de gran tamaño, que es lo que se requiere para estudiar los sistemas nanoscópicos de actualidad.

En cuanto al grafeno, a pesar de centrarnos solamente en la influencia del borde y no mencionar a la LDOS se ha determinado que el borde que presenta el corte de la malla de grafeno influye en sus propiedades electrónicas, hecho que ha sido ratificado con estudios experimentales[76] sobre las propiedades electrónicas de grafeno con bordes de geometría hexagonal encontrándose el pico en el nivel de la energía de Fermi. También es interesante el hecho que la influencia de la superficie se mantenga aún en sistemas grandes (20 mil átomos por ejemplo) esto es importante porque implica que dicha influencia debe ser considerada en estudios más complejos como por ejemplo en la presencia de impurezas, defectos y/o poros en mallas de grafeno.

Capítulo 6

Conclusiones y Perspectivas

6.1. Conclusiones

Las conclusiones que podemos sacar de todo lo expuesto son las siguientes

- Ciertamente es necesario buscar alternativas de solución para el estudio de las propiedades físicas de los nuevos materiales, esta es sólo una de ellas que muestra gran fiabilidad para diversos sistemas en los cuales se ha aplicado.
- El método de recursión presenta un abanico de parámetros que regulan su funcionamiento y por ende los resultados que se puedan obtener, por ello es necesario establecer una serie de protocolos o estrategias para obtener los mejores parámetros, en este trabajo se ha aprovechado de la extensión hecha al método por ŠVarga [25] para utilizar un ket inicial con contribuciones aleatorias para poder barrer todo el sistema en pocas iteraciones, ofreciendo una buena aproximación para perfilar dichos parámetros.
- Se ha comprobado que en sistemas pequeños (menos de los 8000 átomos) es una buena opción a la *diagonalización* ofreciendo resultados muy similares, con la ventaja de obtener directamente las densidades de estados locales con los cuales se pueden hacer estudios sobre interfaces, vacancias, dislocaciones, etc.
- En sistemas tridimensionales se hace más dramática las limitaciones que imponen las implementaciones de la diagonalización, tamaños que la recursión maneja sin mucho inconveniente (principalmente el tiempo).

Muy aparte del método de recursión, también podemos citar las siguientes conclusiones sobre los sistemas estudiados

- La influencia de la superficie es el principal culpable de las diferentes propiedades que presentan los sistemas a escala nanoscópica, debido al mayor número de átomos que la perciben en comparación con los que no lo hacen.

- El número de átomos es importante cuando hablamos de sistemas finitos, ya que estos influyen en la resolución con la que se mostrarán las propiedades calculadas, esto es inherente a la solución numérica.
- A medida que el sistema es más grande la influencia de la superficie es menor, pero no porque desaparezca de la nada, sino porque los átomos que no la perciben aumentan su número con mayor rapidez que los que la perciben.
- A partir de todo lo anterior se puede inferir que si tenemos dos sistemas con igual número de átomos pero sus superficies no son iguales, al no coincidir el número de átomos superficiales su TDOS debe ser distinta, que tanto variará dependerá de como varíe el número de átomos superficiales, como se observa en los cortes de grafeno.
- En las nanopartículas de cobre, las propiedades “nano” se pierden por encima de los 2000 átomos, que son agrupaciones esféricas con un radio aproximado de 3nm.
- En las mallas de Grafeno, la influencia de la superficie se mantiene incluso en mallas de gran tamaño (20 mil átomos), esto se debe a que el número de átomos del interior aumenta de forma cuadrática en lugar de cúbica como lo hacen las nanopartículas de cobre.
- En mallas de Grafeno los átomos superficiales que tienen solo un vecino dentro de la distancia de corte presentan una variación acorde con el tamaño del pico encontrado en el nivel de Fermi, lo cual plantea una relación de causa-efecto entre ellos.

6.2. Perspectivas

Este trabajo no esta terminado (bueno, de hecho ningún trabajo en física lo esta), pero a partir de lo hecho podemos indicar lo siguiente

- Acerca del Hamiltoniano, se pueden hacer pruebas con sistemas que contienen diferentes átomos lo cual implicaría utilizar potenciales distintos (afectando la energía de sitio así como el *hopping*); asimismo Hamiltonianos que consideren más orbitales; incluso puede plantearse utilizar Hamiltonianos *ab-initio*.
- Se puede extender el método para poder obtener la función de onda en la base de orbitales atómicos.
- Se debe optimizar la implementación hecha para ganar un mejor rendimiento y porqué no para que aproveche las posibilidades de la paralelización (clusters de computadores).
- Se puede implementar el terminador de Chevyshev[26] para emular la información perdida por la transformación de base en la recursión, este terminador se caracteriza por calcular la tendencia de los coeficientes calculados para así proponer los siguientes, siendo las efectivo que los terminadores clasicos implementados.

Apéndice A

La Función de Green

En el presente apéndice se muestra la relación entre la función de Green y el Hamiltoniano, y como a partir de ellas podemos obtener la Densidad de Estados Local además de la Total.

A.1. La función de Green

La función de Green puede ser definida como la solución de las Ecuaciones Diferenciales No Homogéneas del tipo

$$[z - L(\underline{r})]G(\underline{r}, \underline{r}'; z) = \delta(\underline{r} - \underline{r}') \quad (\text{A.1})$$

la cual puede estar sujeta a ciertas condiciones de frontera para \underline{r} y \underline{r}' en la superficie S del dominio Ω de \underline{r} y \underline{r}' . Si asumimos que z es una variable compleja de tal forma que $\lambda \equiv \text{Re}\{z\}$ y $s \equiv \text{Im}\{z\}$; además $L(\underline{r})$ es un operador diferencial hermitiano, lineal e independiente del tiempo definido sobre una base completa $\{\psi_n(\underline{r})\}$

$$L(\underline{r})\psi_n(\underline{r}) = \lambda_n\psi_n(\underline{r}) \quad (\text{A.2})$$

de tal forma que $\{\psi_n(\underline{r})\}$ satisface las condiciones de frontera de $G(\underline{r}, \underline{r}'; z)$. n es el índice que identifica a cada autovalor (λ_n) relacionándolo con su correspondiente autovector ($\psi_n(\underline{r})$).

También debemos indicar que aunque el conjunto $\{\psi_n(\underline{r})\}$ no necesariamente es **ortonormal**, podemos asumir ello sin perder la generalidad, es decir.

$$\int_{\Omega} \phi_n^*(\underline{r})\phi_m(\underline{r})d\underline{r} = \delta_{nm}. \quad (\text{A.3})$$

Además, debido a la *completitud* del conjunto $\{\psi_n(\underline{r})\}$ se cumple que

$$\sum_n \phi_n(\underline{r})\phi_n^*(\underline{r}') = \delta(\underline{r} - \underline{r}') \quad (\text{A.4})$$

donde n es un índice que corre a lo largo de todos los elementos de $\{\psi_n(\underline{r})\}$; como es posible que este conjunto presente un espectro discreto de elementos, así como un espectro continuo, es que podemos decir que $\sum_n = \sum'_n + \int dc$, donde \sum'_n representa realmente a la suma de los

elementos dentro del espectro discreto y la expresión $\int dc$ integraría la parte correspondiente al espectro continuo.

Podemos expresar la función de Green en un espacio vectorial abstracto sin mayor problema, para ello es conveniente utilizar la notación de **kets** y **bras** de Dirac, con lo cual obtenemos:

$$\psi_n(\underline{r}) = \langle \underline{r} | \phi_n \rangle, \quad \phi_n^*(\underline{r}) = \langle \phi_n | \underline{r} \rangle, \quad \text{etc.}, \quad (\text{A.5})$$

$$\delta(\underline{r} - \underline{r}') L(\underline{r}) \equiv \langle \underline{r} | L | \underline{r}' \rangle, \quad (\text{A.6})$$

$$G(\underline{r}, \underline{r}'; z) \equiv \langle \underline{r} | G(z) | \underline{r}' \rangle, \quad (\text{A.7})$$

$$\langle \underline{r} | \underline{r}' \rangle = \delta(\underline{r} - \underline{r}'), \quad (\text{A.8})$$

$$\int d\underline{r} |\underline{r}\rangle \langle \underline{r}| = 1, \quad (\text{A.9})$$

donde $|\underline{r}\rangle$ es el autovector del operador posición; en la nueva notación podemos escribir

$$L|\phi_n\rangle = \lambda_n|\phi_n\rangle \quad (\text{A.10})$$

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (\text{A.11})$$

$$\sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1 \quad (\text{A.12})$$

pero lo más importante es que podemos aplicar estas ecuaciones en (A.1) con lo que obtenemos

$$zG(\underline{r}, \underline{r}'; z) - \langle \underline{r} | LG(z) | \underline{r}' \rangle = \langle \underline{r} | \underline{r}' \rangle$$

el cual podemos seguir operando hasta obtener

$$(z - L)G(z) = 1 \quad (\text{A.13})$$

al final tenemos la ecuación

$$G(z) = \frac{1}{(z - L)} \quad (\text{A.14})$$

multiplicando por la unidad (A.12) tenemos

$$G(z) = \frac{1}{(z - L)} \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = \sum_n \frac{1}{z - L} |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle \langle \phi_n|}{z - \lambda_n} \quad (\text{A.15})$$

el cual se puede escribir de forma más explícita como sigue

$$G(z) = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle \langle \phi_n|}{z - \lambda_n} + \int dc \frac{|\phi_c\rangle \langle \phi_c|}{z - \lambda_c} \quad (\text{A.16})$$

o en el espacio de posiciones

$$G(\underline{r}, \underline{r}'; z) = \sum_n \frac{\phi_n(\underline{r}) \phi_n^*(\underline{r}')}{z - \lambda_n} + \int dc \frac{\phi_c(\underline{r}) \phi_c^*(\underline{r}')}{z - \lambda_c} \quad (\text{A.17})$$

Como el operador L es hermitiano, entonces todos sus autovalores $\{\lambda_n\}$ son reales, esto es, si $\text{Im}\{z\} \neq 0$, entonces $z \neq \{\lambda_n\}$, lo que significa que $G(z)$ es una función analítica en el plano complejo excepto para aquellos puntos que corresponden a los autovalores de L . De aquíæ podemos indicar que $G(z)$ presenta polos en las posiciones de los autovalores discretos de L , o también al revés: *Que los polos de $G(z)$ nos devuelven los autovalores discretos de L* . Si $z = \lambda$ para λ a lo largo del espectro continuo de L , $G(\underline{r}, \underline{r}'; z)$ no esta bien definida ya que en la proximidad de λ se presenta un polo, es por ello que tenemos que definir $G(\underline{r}, \underline{r}'; z)$ mediante un proceso de limites, para ello definimos los lados del limite de la siguiente manera $G(\underline{r}, \underline{r}'; \lambda \pm is)$ con $s \rightarrow 0^+$, los cuales existen pero son diferentes entre sí. Esto es, este tipo de espectro continuo, presenta una rama de corte en $G(z)$ a lo largo del eje z real. Un caso extremos es aquel en el cual no existe alguno de estos limites, entonces estaríamos presenciando lo que se conoce como un *borde natural*; es por ello que al restringirnos al caso normal (la existencia de ambas funciones) solamente nos referiremos a los autovalores. Entonces definimos las dos funciones de Green próximos al autovalor:

$$G^+(\underline{r}, \underline{r}'; \lambda) \equiv \lim_{s \rightarrow 0^+} G(\underline{r}, \underline{r}'; \lambda + is) \quad (\text{A.18})$$

$$G^-(\underline{r}, \underline{r}'; \lambda) \equiv \lim_{s \rightarrow 0^+} G(\underline{r}, \underline{r}'; \lambda - is) \quad (\text{A.19})$$

con similares definiciones para los operadores correspondientes $G^+(\lambda)$ y $G^-(\lambda)$ de acuerdo a la ecuación (A.17), observamos que se cumple

$$G^*(\underline{r}, \underline{r}'; z) = G(\underline{r}, \underline{r}'; z^*) \quad (\text{A.20})$$

Si z es real, $z = \lambda$ y $\lambda \neq \lambda_n$, debido al anterior podemos decir que $G(\underline{r}, \underline{r}'; z)$ es *hermitiano*; en particular $G(\underline{r}, \underline{r}; \lambda)$ es real. Por otro lado, para λ a lo largo del espectro continuo tenemos que

$$G^-(\underline{r}, \underline{r}'; \lambda) = [G^+(\underline{r}', \underline{r}; \lambda)]^*, \quad (\text{A.21})$$

el cual muestra que se cumple que

$$\text{Re}\{G^-(\underline{r}, \underline{r}; \lambda)\} = \text{Re}\{G^+(\underline{r}, \underline{r}; \lambda)\} \quad (\text{A.22})$$

$$\text{Im}\{G^-(\underline{r}, \underline{r}; \lambda)\} = -\text{Im}\{G^+(\underline{r}, \underline{r}; \lambda)\} \quad (\text{A.23})$$

Utilizando la identidad

$$\lim_{y \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm iy} = \text{P} \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \quad (\text{A.24})$$

y la ecuación (A.17), podemos expresar la discontinuidad $\tilde{G}(\lambda)$, en términos de la función delta

$$\tilde{G}(\lambda) \equiv G^+(\lambda) - G^-(\lambda) = -2\pi i\delta(\lambda - L) \quad (\text{A.25})$$

o en la representación $\underline{r}, \underline{r}'$

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\underline{r}, \underline{r}'; \lambda) &= -2\pi i \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\underline{r}) \phi_n^*(\underline{r}') \\ &= -2\pi i \sum_n' \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\underline{r}) \phi_n^*(\underline{r}') \\ &\quad - 2\pi i \int \delta(\lambda - \lambda_c) \phi_c(\underline{r}) \phi_c^*(\underline{r}') d\mathbf{c} \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Luego podemos obtener a partir de las ecuaciones (A.17) y (A.24) lo siguiente

$$G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) = P \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}')}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') \quad (\text{A.27})$$

Integrando en \mathbf{r} tenemos lo siguiente

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \lambda) &= \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{r} | G^{\pm}(\lambda) | \mathbf{r} \rangle \equiv \text{Tr}\{G^{\pm}(\lambda)\} \\ &= P \sum_n \frac{1}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Aquí aparece la cantidad que nos interesa, la **Densidad de Estados (DOS)**, en este caso en λ : $\sum_n \delta(\lambda - \lambda_n)$, la cual llamaremos $\mathcal{N}(\lambda)$; de donde sabemos que el valor de $\mathcal{N}(\lambda)d\lambda$ nos da el número de estados presentes en el rango $[\lambda, \lambda + d\lambda]$. La cantidad

$$\begin{aligned} \varrho(\mathbf{r}; \lambda) &\equiv \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \psi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}) \\ &= \sum_n ' \delta(\lambda - \lambda_n) \psi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}) + \int \delta(\lambda - \lambda_c) \phi_c(\mathbf{r}) \phi_c^*(\mathbf{r}) d\mathbf{c} \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

es la DOS por unidad de volumen en el punto \mathbf{r} . Obviamente

$$\mathcal{N}(\lambda) = \int \varrho(\mathbf{r}; \lambda) d\mathbf{r} \quad (\text{A.30})$$

Operando a partir de las ecuaciones (A.26)-(A.29), obtenemos

$$\varrho(\mathbf{r}; \lambda) \equiv \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}\{G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \lambda)\} = -\frac{1}{2\pi i} \tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \lambda), \quad (\text{A.31})$$

y sobre todo esta ecuación

$$\mathcal{N}(\lambda) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}\{\text{Tr}G^{\pm}(\lambda)\} \quad (\text{A.32})$$

$G(z)$ puede ser expresado en términos de la discontinuidad $\tilde{G}(\lambda) \equiv G^+(\lambda) - G^-(\lambda)$:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) &= \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}')}{z - \lambda_n} = \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}')}{z - \lambda} \\ &= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda \frac{\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda)}{z - \lambda} \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

En particular para los elementos de la diagonal de la matriz G tenemos

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; z) = \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda' \frac{\varrho(\mathbf{r}; \lambda')}{z - \lambda'} \quad (\text{A.34})$$

Debemos notar que $\varrho(\underline{r}; \lambda')$ contra λ' puede consistir en una suma de funciones δ (correspondientes al espectro discreto de L) y a una función continua (correspondiente al espectro continuo de L) como se muestra en la ecuación (A.29). La ecuación (A.34) muestra que la unidad por volumen de la DOS nos permite calcular $G(\underline{r}, \underline{r}; z)$ (ambos $\text{Im}\{G\}$ y $\text{Re}\{G\}$) para todos los valores de $z = \lambda + is$.

Resumiendo, $G(\underline{r}, \underline{r}'; z)$ es una función analítica en el plano z complejo, excepto en ciertos puntos en los cuales sólo se expresa en el eje real. Las posiciones de estos polos en el plano real, nos dan los **autovalores** de L . El resto de cada polo nos da el valor de $\psi_n(\underline{r})\phi_n^*(\underline{r}')$ si $\psi_n(\underline{r})$ es una autofunción no degenerada. Por otro lado nos devuelve $\sum_m \phi_m(\underline{r})\phi_m^*(\underline{r}')$, donde m corre sobre todos los autoestados correspondientes al autovalor λ_n . Las ramas de corte de $G(\underline{r}, \underline{r}'; \lambda)$ a lo largo del eje λ real corresponden al espectro continuo de L , y la discontinuidad de los elementos diagonales de la matriz $G(\underline{r}, \underline{r}; \lambda)$ cruzando estas ramas nos da $-2\pi i$ veces la DOS por unidad de volumen. Hay que notar que la continuación analítica de $G(\underline{r}, \underline{r}'; z)$ que cruzan las ramas de corte no coinciden con $G(\underline{r}, \underline{r}'; z)$ y podrían desarrollar singularidades a lo largo del plano complejo.

Apéndice B

La Inversión de Matrices de Jacobi

En el presente apéndice se muestran algunos apuntes acerca de la *inversión de matrices de Jacobi* o de forma tridiagonal; este procedimiento es utilizado para la evaluación de la **función de Green** a partir de una matriz hamiltoniana de forma tridiagonal.

Para empezar debemos considerar una matriz \mathcal{M} con la forma

$$\mathcal{M} = \begin{bmatrix} \alpha_0 & \beta_1 & 0 & 0 & \cdots \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_2 & 0 & \cdots \\ 0 & \beta_2 & \alpha_2 & \beta_3 & \cdots \\ 0 & 0 & \beta_3 & \alpha_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (\text{B.1})$$

la cual por comodidad estamos considerando con rango de la matriz finito, aunque arbitrariamente largo. Consideremos la inversa de la matriz \mathcal{M}^{-1} , y que estamos interesados en obtener la expresión explícita de su elemento de matriz de la esquina superior izquierda $(\mathcal{M}^{-1})_{00}$. Vamos a denotar con D_0 al determinante de la matriz \mathcal{M} , con D_1 al determinante que se obtiene tras suprimir la primera fila y primera columna de la matriz \mathcal{M} ; de la misma forma denotamos D_2 luego de suprimir la segunda fila y columna y así sucesivamente. Ahora expresamos al determinante D_0 considerando todos los elementos de la primera fila, entonces tenemos

$$D_0 = \alpha_0 D_1 - \beta_1^2 D_2 \quad (\text{B.2})$$

Del resultado obtenido y considerando que $(1/\mathcal{M})_{00} = D_1/D_0$ obtenemos la expresión

$$\left(\frac{1}{\mathcal{M}}\right)_{00} \equiv \frac{1}{D_0/D_1} = \frac{1}{\alpha_0 - \beta_1^2 \frac{1}{D_1/D_2}} \quad (\text{B.3})$$

Repitiendo el procedimiento para D_1/D_2 obtenemos la fracción continua expandida

$$\left(\frac{1}{\mathcal{M}}\right)_{00} = \frac{1}{\alpha_0 - \frac{\beta_1^2}{\alpha_1 - \frac{\beta_2^2}{\ddots}}} \quad (\text{B.4})$$

Esta expansión se trunca en el momento que desaparece el valor de b_n .

En general nosotros podemos determinar el valor del elemento i -ésimo de la matriz inversa con la siguiente expresión

$$\left(\frac{1}{\mathcal{M}}\right)_{ii} = \frac{1}{\alpha_i - \frac{\beta_{i+1}^2}{\alpha_{i+1} - \frac{\beta_{i+2}^2}{\dots}} - \frac{\beta_i^2}{\alpha_{i-1} - \frac{\beta_{i-2}^2}{\dots}}} \quad (\text{B.5})$$

Apéndice C

El momento de los Momentos

Posteriormente a la formulación de la recursión mediante la transformación en la cadena lineal unidimensional, Haydock y otros autores [77] cayeron en la cuenta que no era la única manera en que se podía llegar a la fracción continua que resuelve la función de Green de acuerdo a lo que se vio en la ecuación (3.24). El camino alternativo es a través de los llamados *momentos de la densidad de estados local*, los cuales se definen a través del llamado **Teorema de los Momentos**. Dicha formulación no se mostrará aquí pero se describirá la importancia de los momentos para el perfilado de la LDOS.

C.1. Teorema de los Momentos

Este teorema fue derivado por Cyrot-Lackmann [78] y relaciona los momentos de la densidad de estados local con la topología del entorno espacial atómico local. Si consideramos la LDOS para el átomo j

$$n_j(E) = \sum_i^N |\langle j | \phi_i \rangle|^2 \delta(E - E_i) \quad (C.1)$$

podemos definir el n -ésimo momento de esta LDOS como sigue

$$\mu_j^{(n)} = \int_{\text{toda la banda}} (E - H_{jj})^n n_j(E) dE \quad (C.2)$$

A partir de esta definición hay cosas que ya se pueden saber, por ejemplo

- $\mu_j^{(0)} = 1$ debido a que es simplemente la integral de la LDOS por si misma a lo largo de toda la banda (y ya que esta normalizado tenemos la condición de la base $\langle i | i \rangle = 1$).
- El primer momento, $\mu_j^{(1)}$, es el centro de gravedad de la LDOS relativa a H_{jj} , vamos a observar que $\mu_j^{(1)}$ es siempre cero debido a que el centro de gravedad de la LDOS coincide con H_{jj} .

- El segundo momento $\mu_j^{(2)}$, es el momento de inercia de la LDOS relativa al centro de gravedad. La raíz cuadrada del $\mu_j^{(2)}$ es una medida del *ancho* de la LDOS en el sentido de la media cuadrática.
- El tercer momento mide la *asimetría* de la LDOS sobre el centro de gravedad. Un valor negativo grande en $\mu_j^{(3)}$ corresponde a una larga cola en la LDOS por debajo del centro de gravedad de la banda y un pico más comprimido por encima del centro de gravedad.
- El cuarto momento mide la tendencia para la formación de un *gap* en el medio de la banda. Un valor bajo en la normalización del cuarto momento, $\mu_j^{(4)}/(\mu_j^{(2)})^2$, corresponde a dos picos bien separados o un comportamiento bimodal en la LDOS, donde un valor grande corresponde a un pico central o comportamiento unimodal.
- Mientras que altos momentos son importantes en cuestiones de la estabilidad de las estructuras cristalinas.

De esta forma la LDOS es más fácilmente interpretada en términos del segundo, tercero y cuarto momento.

Insertando la ecuación para $n_j(E)$ en la ecuación para el n -ésimo momento de la LDOS, tenemos

$$\mu_j^{(n)} = \int_{\text{toda la banda}} \sum_i^N (E - H_{jj})^n \delta(E - E_i) \langle j | \phi_i \rangle \langle \phi_i | j \rangle dE \quad (C.3)$$

Al expandir la $(E - H_{jj})^n$ en una serie de Taylor sobre $E = E_i$ encontramos que la integral de $(E - H_{jj})^n$ veces $\delta(E - E_i)$ es solo el primer término de la serie, por ejemplo $(E_i - H_{jj})^n$. Por tanto, sumando sobre todos los autovalores E_i obtenemos

$$\mu_j^{(n)} = \sum_i^N \langle j | \phi_i \rangle (E_i - H_{jj})^n \langle \phi_i | j \rangle \quad (C.4)$$

Ahora, $\mu_j^{(n)}$ se puede interpretar como el elemento j - j de la matriz de un cierto operador \hat{W} , donde

$$\hat{W} = \sum_i^N |\phi_i\rangle (E_i - H_{jj})^n \langle \phi_i|. \quad (C.5)$$

Este operador es simplemente

$$\hat{W} = (\hat{\mathcal{H}} - H_{jj})^n \quad (C.6)$$

como puede ser fácilmente verificado usando

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\text{todos autovalores}} |\phi_i\rangle E_i \langle \phi_i|. \quad (C.7)$$

De donde se deduce que

$$\mu_j^{(n)} = \langle j | (\hat{\mathcal{H}} - H_{jj})^n | j \rangle. \quad (C.8)$$

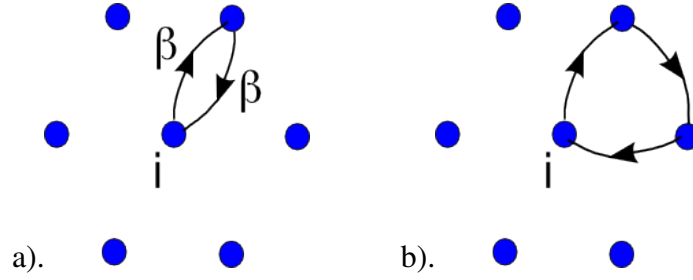


Figura C.1: Esquema de rutas de los momentos. a) el segundo momento y b) el tercer momento.

Así podemos calcular los valores para los momentos, $\mu_j^{(0)} = \langle j|j \rangle = 1$, y $\mu_j^{(1)} = \langle j|(\hat{\mathcal{H}} - H_{jj})|j \rangle = H_{jj} - H_{jj}\langle j|j \rangle = 0$, lo cual confirma que el centro de gravedad de la LDOS es siempre H_{jj} . Pero, ¿qué hay acerca de $\mu_j^{(2)}$?, para evaluar $\mu_j^{(2)}$ usamos la completitud del conjunto base

$$\begin{aligned} \mu_j^{(2)} &= \langle j|(\hat{\mathcal{H}} - H_{jj})^2|j \rangle = \langle j|(\hat{\mathcal{H}} - H_{jj})(\hat{\mathcal{H}} - H_{jj})|j \rangle \\ &= \sum_{j'} \langle j|(\hat{\mathcal{H}} - H_{jj})|j' \rangle \langle j'|(\hat{\mathcal{H}} - H_{jj})|j \rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

La suma sobre j' es sobre el conjunto base entero. Pero en un modelo de próximos vecinos, sólo estos átomos j tienen elementos distinto de cero en la matriz Hamiltoniana $\langle j|\hat{\mathcal{H}}|j' \rangle$. Más aún, $\langle j|\hat{\mathcal{H}}|j' \rangle = 0$, y $\langle j|\hat{\mathcal{H}} - H_{jj}|j' \rangle = H_{jj}$, para $j \neq j'$. Así podemos simplificar la ecuación (C.9) como sigue

$$\mu_j^{(2)} = \sum_{j' \neq j} H_{jj'} H_{j'j} \quad (\text{C.10})$$

Cada término $H_{jj'} H_{j'j}$ describe un electrón empezando en el sitio j saltando (*hopping*) hacia la vecindad j' y regresando a j . Esto es conocido como una ruta de longitud de dos saltos desde el átomo j . El segundo momento de la LDOS es por tanto la suma de todas las rutas de longitud dos saltos como se ilustra en la figura C.1a para un cristal hexagonal 2D. En un cristal perfecto donde el número de coordinación es z y la integral de salto del vecino más próximo es β , el segundo momento de la LDOS es $z\beta^2$. El ancho de la raíz cuadrada media de la banda es así proporcional a $z^{1/2}$. Es sencillo generalizar este resultado para momentos más altos; por ejemplo el tercer momento está dado por

$$\mu_j^{(3)} = \sum_{j' \neq j} \sum_{j'' \neq j \text{ ó } j'} H_{jj'} H_{j'j''} H_{j''j}, \quad (\text{C.11})$$

el cual es la suma de todas las rutas de longitud de tres saltos empezando y terminando en el sitio j como se muestra en la figura C.1b.

Así llegamos al teorema de los momentos:

el n -esimo momento de la LDOS en el átomo j es la suma de todas las rutas de longitud n saltos empezando y terminando en el sitio j .

Hagamos una pausa para apreciar este interesante resultado. La determinación de la LDOS siempre requiere de un trabajo duro. Pero sin conocer la forma precisa de la LDOS, podemos

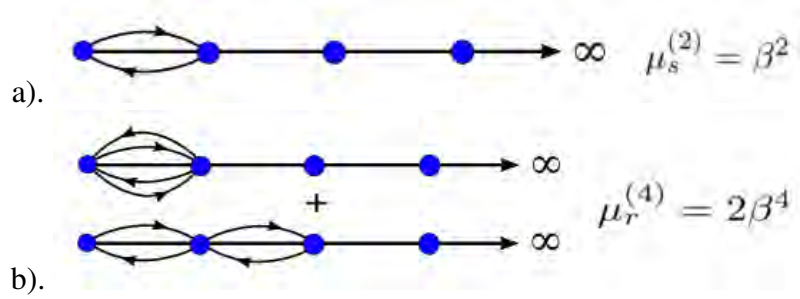


Figura C.2: Evaluación gráfica del segundo y cuarto momento aplicado a la cadena semi-infinita

obtener, a través del teorema de momentos, valores *exactos* de la LDOS simplemente contando rutas cerradas alrededor del sitio j en el *espacio real*. Conociendo sólo los primeros cuatro momentos podemos hacer comentarios inteligentes sobre la forma de la LDOS como se indico más arriba. Así simplemente observando el entorno atómico alrededor de dos sitios no equivalentes podemos hacer comentarios cualitativos, guiados por resultados exactos, sobre las diferencias entre sus LDOS.

Probemos el teorema en las LDOS para el anillo infinito y la superficie atómica en una cadena lineal semi-infinita. La LDOS para un átomo ϕ en el anillo infinito esta dado por

$$n_\phi(E) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{(4\beta^2 - (E - e_0)^2)^{1/2}} \quad (C.12)$$

y en el primer elemento de la cadena semi-infinita por

$$\begin{aligned} n_1(E) &= \frac{(N+1)a}{\pi} \frac{1}{(4\beta e_0 \sin ka)} \frac{2}{N+1} \sin^2 ka \\ &= \frac{1}{\pi\beta} \sin^2 ka \\ &= \frac{1}{2\pi\beta^2} (4\beta^2 - (E - e_0)^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (C.13)$$

donde a es la separación entre los átomos de la cadena lineal y del anillo.

Podemos evaluar los momentos de las LDOS evaluando las integrales apropiadas. Pero supongamos que no conocemos la forma funcional de la LDOS, en ese caso podemos usar el teorema de momentos para escribir los momentos inmediatamente. Por ejemplo consideremos a uno de los átomos del borde de la cadena lineal finita; el tercero y todos los momentos impares son cero debido a que no se encuentran rutas cerradas para un número impar de saltos, por ello la LDOS debe ser una función de momentos pares. El segundo momento está dado por la suma de todas las rutas con dos saltos empezando y terminando en el dicho átomo; como se muestra en la figura C.2 sólo se encuentra una ruta que cumple esta condición por tanto tenemos que $\mu_j^{(2)} = \beta^2$. Para el cuarto momento tenemos dos rutas obteniendo entonces $\mu_j^{(4)} = 2\beta^4$. Estos valores la confirman las integrales de su ecuación.

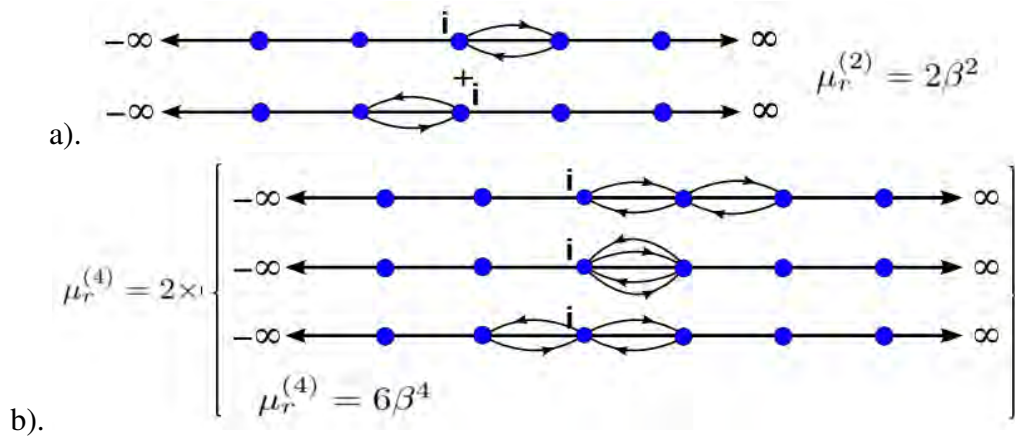


Figura C.3: Evaluación gráfica del segundo y cuarto momento aplicado a la cadena infinita

Consideremos ahora el anillo infinito. Nuevamente los momentos impares se hacen cero por tanto los momentos deben ser pares. Existen dos rutas de dos saltos como se puede apreciar en la figura C.3a, y por lo tanto $\mu_j^{(2)} = 2\beta^2$. Del mismo modo existen seis rutas de cuatro saltos de longitud (mire la figura C.3b) quedando $\mu_j^{(4)} = 6\beta^4$, estos valores también se confirman con la integración.

¿Que podemos deducir de estos momentos sobre la LDOS si no conocemos su forma funcional? Primero, el ancho de la LDOS en un átomo del anillo infinito es muy grande, en comparación con el del átomo del borde de la cadena semi-infinita por que su segundo momento vale el doble. Segundo el cuarto momento normalizado $\mu_j^{(4)}/(\mu_j^{(2)})^2 = 3/2$, es menor que la normalización del cuarto momento de la cadena (que vale 2). También hemos aludido el hecho que el cuarto momento nos permite discriminar entre formas unimodales o bimodales en la LDOS, para discriminarlo utilizamos los siguientes pasos: primero calculamos el parámetro adimensional s

$$s = \frac{\mu_j^{(4)} \mu_j^{(2)} - (\mu_j^{(2)})^3 - (\mu_j^{(3)})^2}{(\mu_j^{(2)})^3} \quad (C.14)$$

Si $s \geq 1$ tenemos un comportamiento unimodal, de ser menor es bimodal. Notesé que si $\mu_j^{(3)} = 0$ nos queda

$$s = \frac{\mu_j^{(4)}}{(\mu_j^{(2)})^2} - 1 \quad (C.15)$$

Dado que $s = 1/2$ para el átomo del anillo infinito este presenta forma bimodal; de la misma forma el átomo del borde de la cadena tiene $s = 1$ siendo por tanto unimodal. Además ambas DOS son simétricas en $E = e_0$. Estos resultados se pueden apreciar en las gráficas correspondientes a las LDOS para la cadena periódica infinita (anillo infinito) y para el átomo en la posición 1 de la cadena periódica finita (ver figura 3.6), por tanto podemos indicar que *el entorno local atómico a través del numero de rutas cerradas y del teorema de momentos nos da información sobre la forma que presentan las LDOS.*

C.2. La Recursión y el Conteo de Rutas

Podemos relacionar al operador de Green con los momentos $\mu_j^{(n)}$ a través de la siguiente expresión

$$\hat{G}_j(E) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu_j^{(n)}}{E^{n+1}} \quad (C.16)$$

Esta ecuación la podemos expresar también a partir del conteo de rutas de longitud n como sigue

$$\hat{G}_j(E) = \frac{1}{E} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{P_n(j,j)} \prod_{m=1}^j \left(\frac{P_{nm}^{(jj)}}{E} \right), \quad (C.17)$$

donde $P_n(j, j)$ son las rutas de longitud n desde j a j y $P_{nm}^{(jj)}$ es el m -ésimo elemento de la matriz de rutas.

Para observar como la recursión renormaliza el conteo de rutas podemos considerar un Hamiltoniano simple para un orbital u_0 con elemento de matriz a_0 . Las rutas generadas forman una serie geométrica simple

$$\mu_j^{(0)} = 1, \mu_j^{(1)} = a_0, \mu_j^{(2)} = a_0^2, \dots, \mu_j^{(n)} = a_0^n$$

de tal forma que podemos calcular el operador de Green como sigue

$$\hat{G}_0(E) = \frac{1}{E - a_0} \quad (C.18)$$

Supongamos ahora que el Hamiltoniano es extendido añadiendo una base de estados $\varphi_1 \dots \varphi_2$ con elementos de matriz t_{0j} entre j y estos otros orbitales, pero supongamos que no hay otros elementos de matriz en $\hat{\mathcal{H}}$ más allá de estos, con lo cual las rutas se vuelven mas complicadas

$$\mu_j^{(0)} = 1, \mu_j^{(1)} = a_0, \mu_j^{(2)} = a_0^2 + \sum_{n=1}^7 t_{0j}^2, \mu_j^{(3)} = 2a_0 \sum t_{0j}^2 + a_0^3 \dots$$

Esta serie es mas complicada, pero al sumarla tenemos

$$\hat{G}_0(E) = \frac{1}{E - a_0 - \frac{\sum_{n=1}^7 t_{0j}^2}{E}} \quad (C.19)$$

la cual ahora cuenta en $\hat{G}_0(E)$ todas las rutas entre j y j , asimismo, los saltos a $\varphi_1 \dots \varphi_2$. El siguiente paso es renormalizar o transformar el Hamiltoniano tal que hagamos un nuevo orbital

$$\mu_j^{(1)} = \frac{\sum_{n=1}^7 t_{0j} \varphi_n}{b_1} \quad (C.20)$$

donde b_1 se escoge para normalizar u_1 , tomando $b_1^2 = \sum_{n=1}^z t_{0n}^2$. De donde obtenemos

$$\hat{G}_0(E) = \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E}} \quad (\text{C.21})$$

Si ahora extendemos el Hamiltoniano a los otros orbitales, pero no añadimos elementos de matriz desde u_0 a los otros orbitales entonces alguna ruta que contribuye a \hat{G} debe pasar a través de u_1 , por definición las rutas que van de j a j sin pasar por u_0 se suman en la serie de \hat{G}_1 , luego reescribimos el valor de \hat{G}_0

$$\hat{G}_0(E) = \frac{1}{E - a_0 - b_1^2 \hat{G}_1(E)} \quad (\text{C.22})$$

Luego procedemos a realizar el mismo procedimiento para a partir de \hat{G}_1 obtener \hat{G}_2 obteniéndose la fracción continua utilizada en la recursión tradicional.

Apéndice D

Apreciaciones Técnicas

D.1. Un problema de Ceros y Unos: El asunto de la precisión

Para nuestro estudio vamos a utilizar un computador (también llamado ordenador), el cual no habla en el mismo sistema numérico que nosotros¹, sino que lo hace en sistema binario², como intermedio entre ambos sistemas se utiliza el sistema Hexadecimal. Esto nos genera un problema singular, los computadores no pueden (y de hecho ningún artilugio electrónico) representar todo el conjunto de los números con parte fraccionaria (ya sea los racionales o los irracionales). Esta incapacidad no es debido solamente por ser una maquina de capacidades limitadas, sino a la misma naturaleza de su sistema numérico, que al ser diferente del nuestro requiere una transformación en cada sentido y lastimosamente dicha transformación no es del todo exacta por tanto afirmamos que

$$NF_{10} \approx NF_2 \approx NF_{16}$$

donde NF es un número con parte fraccionaria.

Observemos por ejemplo los siguientes valores binarios con parte decimal llevados al sistema base 10:

$$\begin{aligned} 100,1_2 &= 1 * 2^2 + 0 * 2^1 + 0 + 1 * 2^{-1} = 4,5 \\ 100,01_2 &= 1 * 2^2 + 0 * 2^1 + 0 + 1 * 2^{-2} = 4,25 \\ 100,001_2 &= 1 * 2^2 + 0 * 2^1 + 0 + 1 * 2^{-3} = 4,125 \end{aligned}$$

como se puede apreciar el paso de la parte fraccionaria a medida de corremos el dígito varía geométricamente, al igual que en el entero; además vemos que cuanto más corre el dígito más pequeño es el valor de la parte decimal. ¿Como afecta eso?, recuerde que a pesar de la variación geométrica todos los enteros se pueden representar en binario, hay que preguntarse si pasará lo mismo con la parte decimal, para comprobarlo tomemos para 4 bits para la parte decimal:

$$\begin{aligned} 0,0001_2 &= 1 * 2^{-4} &= 0,0625 \\ 0,0010_2 &= 1 * 2^{-3} &= 0,1250 \\ 0,0011_2 &= 1 * 2^{-3} + 1 * 2^{-4} &= 0,1875 \\ 0,0100_2 &= 1 * 2^{-2} &= 0,25 \end{aligned}$$

¹sistema decimal

²donde cada dígito binario utilizado por el computador es conocido como **bit**

se observa que la diferencia entre cada valor es de 0.0625, con este grupo es imposible representar el número 0.1 en base 10 en binario, pero sabemos que se encuentra entre $0,0001_2$ y $0,0010_2$ que para este grupo son números consecutivos. ¿Que hacer?, podemos tratar aumentando el número de bits de la parte decimal y ver que pasa (tomemos 8 bits).

$$\begin{aligned} 0,00000001_2 &= 1 * 2^{-8} &= 0,00390625 \\ 0,00000010_2 &= 1 * 2^{-7} &= 0,0078125 \\ 0,00000011_2 &= 1 * 2^{-7} + 1 * 2^{-8} &= 0,01171875 \\ 0,00000100_2 &= 1 * 2^{-6} &= 0,015625 \end{aligned}$$

con esto nos hemos acercado más pero seguimos sin llegar a 0.1, como se aprecia el paso ahora es de 0.00390625; esto nos muestra que a mayor cantidad de dígitos binarios a utilizarse, mayor es la precisión en la transformación; fácilmente observamos que para poder representar cualquier número con parte decimal necesitaríamos disponer de infinitos dígitos binarios en la parte decimal, lo cual no es posible. Para solucionar el problema se han ideado diversas maneras de representar datos con parte decimal, algunos de gran complejidad, el escogido depende del tipo de máquina a utilizarse (un computador y una calculadora no utilizan en mismo empaquetado³); en la actualidad se utiliza un sistema bastante ingenioso en el cual el espacio para la parte decimal es variable y está especificado dentro del mismo paquete, permitiendo representar números muy pequeños o muy grandes (en notación científica) con una precisión de unos cuantos decimales (6 u 8 en el caso de los de simple precisión y 12 o 16 en el caso de los de doble precisión), por su cualidad de “variable” en la representación de la fracción decimal, es que se conoce a estos valores como **Número Flotante**⁴.

Como se puede apreciar, cuando utilizamos números flotantes tenemos una precisión limitada, cosa que siempre debemos considerar a la hora de evaluar rangos o igualdades entre números de este tipo; dependiendo de quien calcule (el coprocesador matemático o el microprocesador) puede ser que a medida que se realice un cálculo que arroje un valor no representable en binario se introduzca un error más o menos significativo, este tipo de errores de aproximación (o redondeo) es mas frecuente cuando realizamos operaciones como el producto o la división (ni que decir de operaciones más complejas), pero es mucho peor cuando operamos números muy grandes con otros muy pequeños, el ejemplo más saltante es el siguiente:

$$\begin{aligned} a &= 1,0E20 \\ b &= 1,0 \\ c &= a + b \\ d &= (c - a) - b \end{aligned}$$

si operamos manualmente obtendríamos que $d = 0,0$, sin embargo cualquier computador nos devolvería como respuesta aproximadamente -1.0 debido a que el valor que toma c tras el calculo de la suma $c = 1,0E20 + 1 = 1,0E20$ luego la resta de $(c - a)$ es aproximadamente 0.0 por tanto al restarle b obtenemos algo distinto de 0.00.

³Por lo menos todavía no en su totalidad, las más avanzadas usan el mismo esquema que los computadores.

⁴Por que su parte fraccionaria “flota” dentro del paquete que contiene la representación del número decimal

D.2. Formatos de Archivos

D.2.1. Archivo Malla

El archivo malla contiene las posiciones espaciales de los átomos que contiene el sistema, así como un número de posición asociado a el, su formato es el siguiente:

- La primera línea es informativa, debe empezar con el código #SNDY seguido con el número de átomos y la distancia de primeros vecinos.
- las siguientes líneas contiene la información de cada átomo (uno por línea) con 5 columnas: Posición, posición X, posición Y, posición Z, distancia (esta última columna se omite en la última revisión de la aplicación).

Un ejemplo del archivo sería el siguiente:

```
#SNDY      19      2.7391
1  17.9891  28.6918  26.9522  43.2810
2  18.7953  29.0786  24.6281  42.4897
3  16.4202  28.8802  25.1053  41.6409
4  17.4986  27.1006  23.8491  40.1176
```

D.2.2. Archivo del Hamiltoniano

El archivo Hamiltoniano contiene la información de todos los valores diferentes de 0.00 en la matriz Hamiltoniana, el archivo en cuestión tiene la siguiente estructura.

- La primera línea contiene solamente una columna: el orden de la matriz Hamiltoniana .
- las siguientes líneas contiene la información de cada valor del Hamiltoniano que sea diferente de 0.0 en tres columnas: la fila de la matriz, la columna y el valor en $\hat{\mathcal{H}}(fil, col)$

Un ejemplo del archivo sería el siguiente:

```
      19
1      2      1.000000
1      3      1.000000
1      5      1.000000
1      6      1.000000
```

D.2.3. Archivo densidad de estados

Este archivo contiene la información de la densidad de estados, solamente tiene dos columnas, la primera es el valor de la energía y la segunda el valor de la DOS.

Un ejemplo del archivo sería el siguiente:

-8.000000000000000	4.752629427813581E-004
-7.94999999925494	4.826786524094712E-004
-7.89999999850988	4.902772299983864E-004
-7.84999999776483	4.980654739798364E-004
-7.79999999701977	5.060494438255825E-004
-7.74999999627471	5.142364798713356E-004

Bibliografía

- [1] Roger Haydock. The recursive solution of the schrödinger equation. In *Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol. 35*. Academic Press, 1980.
- [2] P.A.M Dirac. *The principles of Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 1958.
- [3] Giuseppe Grosso and Giuseppe Pastori Parravicini. *Solid State Physics*. Academic Press, 2000.
- [4] Adrian P. Sutton. *Electronic Structure of Materials*. Clarendon Press-Oxford, 1993.
- [5] University of Tennessee Knoxville. Computer Science (CS). Lapack – linear algebra package [<http://www.netlib.org/lapack/>].
- [6] Hans-Reiner Trebin, editor. *Quasycrystals. Structure and physical properties*. Wiley-VCH, 2003.
- [7] M.J.Kelly. Applications of the recursion method to the electronic structure from an atomic point of view. In *Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol. 35*. Academic Press, 1980.
- [8] Volker Heine. Electronic structure from the point of view of the local atomic environment. In *Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol. 35*. Academic Press, 1980.
- [9] V.Heine and D.Weaire. Pseudopotential theory of cohesion and structure. *Solid State Physics*, 24:250, 1970.
- [10] Steven W. McDonald and Allan N. Kaufman. Spectrum and eigenfunctions for a hamiltonian with stochastic trajectories. *Physics Review Letters*, 42:1189–1191, 1979.
- [11] P.W.Anderson. Theory of magnetic exchange interactions: Exchange in insulators and semiconductors. In F. Seitz and D. Turnbull, editors, *Solid State Physics*, volume 14, pages 99–214. Academic Press, New York, 1963.
- [12] P.W.Anderson. Local moments and localized states. *Science*, 201:307–316, 1978.

- [13] Giovanni Onida, Lucia Reining, and Angel Rubio. Electronic excitations: density-functional versus many-body green's function approaches. *Reviews of Modern Physics*, 74:601–654, 2002.
- [14] C.Lanczos. An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *J.Res.Nat.Bur.Standards*, 45, 1950.
- [15] D.W.Bullet. The renaissance and quantitative development of the tight-binding model. In *Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol. 35*. Academic Press, 1980.
- [16] J.A.Shohat and J.D.Tamarkin. The problem of moments. In *Math Surv.I. rev.ed. Am.Math.Soc.*, Providence,Rhode Island, 1950.
- [17] G.Szego. Orthogonal polynomials. In *Colloq. Pub. XXIII rev.ed. Am Math.Soc.*, Providence,Rhode Island, 1950.
- [18] P.L.Chebyshev. Sur le développement des fonctions à une seule variable. *Bull. Acad. Imp. Sci. St.Petersbourg*, 1(193), 1859.
- [19] R.R.Whitehead, A.Watt, B.J.Cole, and D.Morrison. Computational methods for shell model calculations. *Advances in Nuclear Physics*, 9:123, 1977.
- [20] Hazime Mori. A continued-fraction representation of the time-correlation functions. *Journal Progress of Theoretical Physics*, 34(3):399–416, 1965.
- [21] R.Haydock, V.Heine, and M.J.Kelly. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. ii. *Journal Physics C*, 8:2591, 1975.
- [22] R.Haydock, V.Heine, and M.J.Kelly. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. *Journal Physics C*, 5:2845, 1972.
- [23] M.Krajci. Computer study of the dependence of the d-electronic structure of amorphous systems on their atomic structure. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 17:2217–2234, 1987.
- [24] C.C.Paige. Computational variants of the lanczos method for the eigenproblem. *Journal of the Institute f Mathematics and its Applications*, 10(3):373, 1972.
- [25] ŠVarga. Decomposition of the density of states via the recursion method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(42):8303–8313, 1990.
- [26] Patricio Vargas C. Real space electronic structure calculation using the recursion method. In A.Mookerjee V.Kumar, O.K.Andersen, editor, *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations*. World Scientific, 1992.
- [27] H Solbrig and C.V.Landauro. Systems with icisahedral clusters: Direct links between atoms in cluster-recursion methods and dos spectral fine structure. *Physica B*, 2000.

- [28] M.U. Luchini and C.M.M.Nex. A new procedure for appending terminators in the recursion method. *Journal Physics C: Solid State Physics*, 20:3125–3130, 1987.
- [29] Free Software Foundation. The home of gnu fortran. [<http://gcc.gnu.org/fortran/>].
- [30] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Thompson, 1976.
- [31] D.R.Hofstadter. Energy levels and wave functions of bloch electrons in rational and irrational magnetic fields. *Physical Review B*, 14:2239, 1976.
- [32] Página web personal del Dr Ron Knott's.
- [33] Moises Yaro Medina. Estudio experimental del cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ y cálculo de la conductividad electrónica en modelos afines., 2008.
- [34] Guozhong Cao. *Nanostructures Nanomaterials. Synthesis, properties applications*. Imperial College Press, 2004.
- [35] R. Zimmerman, D. Ila, E. Williams, B. Gasic, A. Elsamadicy, A. Evelyn, D. Poker, D. Hensley, and D. Larkin. Gold, silver and copper nanocrystal formation in sic by mev implantation. *Nucl. Instrum. Methods*, page 166/167, 2000.
- [36] D.Ñ. Kouvatsos, V. Ioannou-Sougleridis, and A. G. Nassiopoulou. Charging effects in silicon nanocrystals within SiO_2 layers, fabricated by chemical vapor deposition, oxidation, and annealing. *Appl. Phys. Lett*, 82:397, 2003.
- [37] Nigel M. de S.Cameron y M.Ellen Mitchell, editor. *Nanoscale. Issues and perspectives for the nano century*. Wiley-interscience, 2007.
- [38] H. Fukuzawa, H. Yuasa, S. Hashimoto, K. Koi, H. Iwasaki, M. Takagishi, Y. Tanaka, and M. Sahash. Magnetism of $\text{Co}_1\text{-xFe}_x\text{-N}$ in specular spin-valves. *IEEE Transaction on Magnetism*, 40:2236, 2004.
- [39] P. L. Hansen, J. B.Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, and H. Topsø. Atomic-resolution in situ transmission electron microscopy of a promoter of a heterogeneous catalyst. *Science*, 295:2053–2055, 2002.
- [40] Julio A. Alonso. *Structure and properties of atomic nanoclusters*. Imperial College Press, 2005.
- [41] R.A.Johnson. Alloy models with the embedded-atom method. *Physics Review B*, 39:12554–12559, 1989.
- [42] M.S.Daw and M.I.Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physics Review B*, 29(12):6443–6453, 1984.

- [43] Justo Rojas and Chachi Rojas. Procesos de coalescencia de dos nanopartículas de cobre: simulación con el método de dinámica molecular. *Internet Electronic Journal. Nanociencia et Moletrónica*, 4(3):805–814, 2006.
- [44] Süleyman Özçelik and Ziya B. Güvenç. Structures and melting of Cu_n ($n = 13, 14, 19, 55, 56$) clusters. *Surface Science*, pages 312–316, 2003.
- [45] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, 2004.
- [46] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, (354):56, 1991.
- [47] US patent 4663230. Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same. granted(1987) URL: v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=USNR=4663230KC=FT=E.
- [48] H.G.Chae and S.Kumar. Rigid rod polymeric fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 100:791–802, 2006.
- [49] B.G.Demczyk, Y.M.Wang, J.Cumings, M.Hetman, W.Han, A.Zettl, and R.O.Ritchie. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering*, 334:173–178, 2002.
- [50] M.Meo and M.Rossi. Prediction of young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling. *Composites Science and Technology*, 66:1597–1605, 2006.
- [51] S.B.Meo and R.Andrews. Carbon nanotubes: Synthesis, properties, and applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 26(3):145–249, 2001.
- [52] N. Mingo, D. A. Stewart, D. A. Broido, and D. Srivastava. Phonon transmission through defects in carbon nanotubes from first principles. *Physical Review B*, 77:33418, 2008.
- [53] C. Dekker. Carbon nanotubes as molecular quantum wires. *Physics Today*, 52(5):22–28, Mayo 1999.
- [54] R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. K. Chan, J. Tersoff, and Ph. Avouris. Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 87(25):256805, 2001.
- [55] A.Eftekhari, Parvaneh Jafarkhani, and Fathollah Moztarzadeh. High-yield synthesis of carbon nanotubes using a water-soluble catalyst support in catalytic chemical vapor deposition. *Carbon* 44, page 1343, 2006.
- [56] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P.Ñ. Provencio. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science*, 282(5391):1105–1107, 1998.

- [57] Henk W. Ch. Postma, Tijs Teepen, Zhen Yao, Milena Grifoni, and Cees Dekker. Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature. *Science*, 293(5527):76–79, 2001.
- [58] Philip G. Collins, Michael S. Arnold, and Phaedon Avouris. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. *Science*, 292(5517):706–709, 2001.
- [59] Akin Akturk, Neil Goldsman, and Gary Pennington. Terahertz current oscillations in single-walled zigzag carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 98:166803, 2007.
- [60] H. W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O’Brien, R.F.Curl, and R.E.Smalley. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [61] V.N.Bezmel’nitsyn, A.V.Eletskii, and M.V.Okun’. Fullerenes in solutions. *Russian Academy of Sciences*, 41, 1998.
- [62] Christine M. Beavers, Tianming Zuo, James C. Duchamp, Kim Harich, Harry C. Dorn, Marilyn M. Olmstead, and Alan L. Balch. $Tb_{3n}@C_{84}$: An improbable, egg-shaped endohedral fullerene that violates the isolated pentagon rule. *Journal of the American Chemical Society*, 128(35):113523, 2006.
- [63] Markus Arndt, Olaf Nairz, Julian Vos-Andreae, Claudia Keller, Gerbrand van der Zouw, and Anton Zeilinger. Wave–particle duality of C_{60} molecules. *Nature*, 401:680–682, 1999.
- [64] G.P.Tegos, T.N.Demidova, D.Arcila-Lopez, H.Lee, H.Gali, T.Wharton, and M.R.Hamblin. Cationic fullerenes are effective and selective antimicrobial photosensitizers. *Chemistry Biology*, 12:1127–1135, 2005.
- [65] C. Dekker. Carbon nanotubes as molecular quantum wires. *Physics Today*, (52):22–28, 1999.
- [66] Special-issue. *Physics World* 13, 29 (2000), 13(29), 2000.
- [67] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(622), 1947.
- [68] I. W.Frank, D. M.Tanenbaum, A.M.Van Der Zande, and P. L.McEuen. Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science Technology B*, 25(6):2558–2561, 2007.
- [69] A.A.Balandi, S.Ghosh, W.Bao, I.Calizo, D.Teweldebrahn, F.Miao, and C.N.Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters ASAP*, 2008.
- [70] P.Avouris, Z.Chen, and V.Perebeinos. Carbon-based electronics. *Nature Nano*, 2(605-613), 2007.
- [71] Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim, Junghyo Nah, Dongxing Yang, Richard Piner, Aruna Velamakanni, Inhwa Jung, Emanuel Tutuc, Sanjay K. Banerjee, Luigi Colombo, and Rodney S. Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932):1312–1314, 2009.

- [72] Yu-Ming Lin, Keith A. Jenkins, Alberto Valdes-Garcia, Joshua P. Small, Damon B. Farmer, and Phaedon Avouris. Operation of graphene transistors at ghz frequencies. *arXiv.org-¿cond-mat*, arXiv:0812.1586, 2008.
- [73] Meryl D. Stoller, Sungjin Park, Yanwu Zhu, Jinho An, and Rodney S. Ruoff. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Letters ASAP*, 8(10):3498–3502, 2008.
- [74] Alberto Cortijo. *Propiedades físicas de grafeno en presencia de desorden topológico*. PhD thesis, Universidad Carlos III. Madrid, 2007.
- [75] L.D.Landau and E.M.Lifshitz. *Theory of elasticity*. Pergamon, New York., 1970.
- [76] G.Li, A.Luican, and E.Y.Andrei. Scanning tunneling spectroscopy of graphene on graphite. *Physical Review Letters*, 102:176804, 2009.
- [77] Roger Haydock. Solving electronic structure problems with the recursion method. In A.Mookerjee V.Kumar, O.K.Andersen, editor, *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations*. World Scientific, 1992.
- [78] F. Cyrot-Lackmann. Sur le calcul de la cohesion et de la tension superficielle des metaux de transition par une methode de liaisons fortes. *The Journal of physics and chemistry of solids*, 29:1235–1243, 1968.